



THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par
Farah FAWAZ

Le 24 Octobre 2019

Simulation multidimensionnelle d'un jet de plasma froid d'hélium pour des applications biomédicales

Ecole doctorale : **GEET – Génie Electrique Electronique et
Télécommunications : du système au nanosystème**

Spécialité : **Ingénierie des Plasmas**

Unité de recherche :

LAPLACE - Laboratoire PLAsma et Conversion d'Energie - CNRS-UPS-INPT

Thèse dirigée par

Olivier EICHWALD

Jury

Nelly BONIFACI, Chargée de recherche au CNRS, G2Elab, Grenoble

Philippe DESSANTE, Professeur à l'université Paris-Sud, Centralesupelec, Paris

Mohammed YOUSFI, Directeur de recherche au CNRS, LAPLACE, Toulouse

Olivier EICHWALD, Professeur à l'Université Toulouse 3, LAPLACE, Toulouse

Bruno CAILLIER, Professeur à l'Institut National Universitaire Champollion, DPHE, Albi

Rapporteur

Rapporteur

Président

Directeur de thèse

Invité

Remerciements

Le travail présenté dans ce rapport a été réalisé au Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE) au groupe Plasmas Réactifs Hors Equilibre (PRHE). La réalisation de cette thèse a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma reconnaissance.

J'exprime ma profonde gratitude à mon directeur de thèse Monsieur Olivier EICHWALD, professeur à l'université Toulouse 3, de m'avoir encadré et de m'avoir initié à la réalisation de ma thèse. Je le remercie de m'avoir conseillé, encouragé et soutenu, toujours avec une bonne humeur.

Je remercie de la même manière Monsieur Mohammed YOUSFI, directeur de recherche au CNRS (LAPLACE, Toulouse).

J'adresse mes remerciements à Madame Nelly BONIFACI, chargée de recherche au CNRS (G2Elab, Grenoble) et Monsieur Philippe DESSANTE, professeur à l'université de Paris-Sud pour avoir rapporté sur mes travaux de thèse.

Je voudrais remercier toutes les personnes de l'équipe PRHE du Laplace avec qui ce fût un réel plaisir de travailler. Egalement, je voudrais remercier tous les doctorants Marjorie, Julien, Maxime, Elena et Philippe et nos ingénieurs de recherche Aurélie et Nicolas. Pareillement, Je tiens à remercier les frères Plewa : docteur Joseph et docteur Jérémie. Merci à Tristan, 99.99% docteur, j'ai confiance en toi, tu le seras, mes pensées affectueuses t'accompagneront durant ta soutenance un jour après moi.

J'adresse finalement mes vifs remerciements à ma petite docteur Julie et à mon belge favori docteur Cyril, je vous remercie pour tous ses beaux moments passés ensemble, pour l'encouragement, vous serez toujours ma petite famille toulousaine qui occupe une partie de mon cœur.

Enfin, je souhaite exprimer mes plus profonds remerciements à ma famille : mes parents, mes sœurs et mon frère pour leur confiance, leur soutien et leur grande motivation durant ces trois années de thèse. J'espère que vous serez toujours fière de moi.

Résumé

Les jets de plasma froid peuvent être générés dans des mélanges hélium-air en faisant circuler de l'hélium dans un tube qui s'ouvre à l'air ambiant et en alimentant sous haute tension pulsée des électrodes annulaires collées autour du tube. Les études expérimentales ont montré que ces jets de plasma sont en fait composés d'une succession d'ondes d'ionisation guidées par le canal d'hélium. Ces ondes d'ionisation génèrent des espèces actives chargées ou non qui peuvent être appliquées sur des cellules animales ou végétales ou servir à activer un milieu liquide. Les applications sont multiples et concernent par exemple la cicatrisation, le traitement du cancer, la décontamination, l'activation cellulaire ou l'aide à la germination et à la croissance des plantes.

L'objectif de cette thèse est de construire, à l'aide du logiciel commercial COMSOL, un modèle 2D de l'écoulement du mélange gazeux couplé à la dynamique des ondes d'ionisation pour mieux comprendre la formation de la décharge et les caractéristiques physico-chimiques du jet qui en découle. La simulation de ces dispositifs est cependant très complexe à cause (i) de la dépendance de la cinétique chimique et des phénomènes de transport des espèces chargées en fonction de la composition du mélange hélium-air, (ii) de l'influence mutuelle de l'écoulement sur les décharges et des décharges sur l'écoulement et (iii) de la dynamique des ondes d'ionisation qui nécessite des pas de temps d'évolution de l'ordre de la picoseconde et un maillage spatial de quelques micromètres.

Sur la base d'un modèle 0D de cinétique chimique dans les mélanges hélium-air incluant plus de 1000 réactions et un peu moins de 100 espèces, un travail d'analyse et de réduction chimique a été réalisé pour extraire un jeu optimum représentatif de la cinétique chimique. Ce modèle prend en compte à la fois les variations de concentration initiale des espèces dans les mélanges et les modifications des fonctions de distribution en énergie des électrons qui en découle. Dans un second temps, un modèle 2D a été élaboré pour simuler sous COMSOL la formation et la propagation des ondes d'ionisation dans les jets hélium-air. Les ondes d'ionisation étant très dynamiques et ne durant que quelques centaines de nanosecondes, nous avons considéré que l'écoulement resté statique sur cette échelle de temps. L'évolution des espèces chargées est suivie à l'aide du modèle fluide d'ordre 1 et les données de base nécessaires sont calculées en fonction du champ électrique réduit E/N et de la concentration hélium-air en résolvant l'équation de Boltzmann. Les simulations ont permis de suivre la formation et la propagation d'une décharge dans des dispositifs à jet de plasma composé d'un tube diélectrique et de deux électrodes annulaires. Les résultats montrent clairement la formation d'une onde d'ionisation initiale concentrée autour de l'axe du tube, qui se scinde ensuite pour former une décharge annulaire qui se propage le long du tube diélectrique jusqu'à sa sortie. Une étude paramétrique a été réalisée sur la propagation des ondes en sortie du tube en fonction de la vitesse d'écoulement du gaz dans le tube.

Mots clés

Jets de plasma froids dans l'hélium, les coefficients de réaction et de transport (mobilité et coefficient de diffusion), simulation 2D de jet de plasma froid, la dynamique du plasma, l'écoulement de l'hélium dans l'air, les fonctions de distribution de l'énergie des électrons, la structure annulaire.

Abstract

The cold plasma jets can be generated in helium-air mixtures by circulating helium in a tube that opens to the ambient air and by feeding pulsed high voltage on annular electrodes glued around the tube. Experimental studies have shown that these plasma jets are in fact composed of a succession of ionization waves guided by the helium channel. These ionization waves generate charged or unloaded active species that can be applied to animal or plant cells or serve to activate a liquid medium. The applications are multiple and concern, for example, scarring, cancer treatment, decontamination, cellular activation or help with germination and plant growth.

The aim of this thesis is to build, using the COMSOL commercial software, a 2D model of the gas mixture flow coupled to ionization wave dynamics to better understand the formation of the discharge and the physicochemical characteristics of the jet that flows from it. The simulation of these devices is however very complex because of (i) the dependence of the chemical kinetics and the transport phenomena of the charged species as a function of the composition of the helium-air mixture, (ii) the mutual influence of the flow on the discharges and discharges on the flow and (iii) the dynamics of the ionization waves which requires steps of evolution time of the order of the picosecond and a spatial mesh of a few micrometres.

On the basis of a 0D model of chemical kinetics in helium-air mixtures including more than 1000 reactions and a little less than 100 species, a chemical analysis and reduction work was done to extract an optimum game representative of the chemical kinetics. This model takes into account both the initial concentration variations of the species in the mixtures and the modifications of the energy distribution functions of the electrons. In a second step, a 2D model was developed to simulate the formation and propagation of ionization waves in helium-air jets using COMSOL. The ionization waves being very dynamic and lasting only a few hundred nanoseconds, we considered that the flow remained static on this time scale. The evolution of the charged species is followed using the fluid model order 1 and the necessary basic data are calculated as a function of the reduced electric field E/N and the helium-air concentration by solving the Boltzmann equation. The simulations followed the formation and the propagation of a discharge in plasma jet devices consisting of a dielectric tube and two annular electrodes. The results clearly show the formation of an initial ionization wave concentrated around the axis of the tube, which then splits to form an annular discharge that propagates along the dielectric tube to its exit. A parametric study was carried out on the wave propagation at the outlet of the tube as a function of the flow velocity of the gas in the tube.

Keywords

Cold plasma jets in helium, reaction and transport (mobility and diffusion coefficient) coefficients, 2D simulation of cold plasma jet, plasma dynamics, helium flow in air, electrons energy distribution functions, the annular structure.

Table des matières

Chapitre I : Introduction générale	1
Chapitre II : Généralités et état de l'art	5
II.1 Introduction	5
II.2 Généralités sur les plasmas	5
II.3 Les plasmas hors équilibre à la pression atmosphérique (PHEPA) pour les applications biomédicales	9
II.3.1 Traitement par plasma froid à pression atmosphérique des micro-organismes	12
II.3.2 Traitement par plasma froid à pression atmosphérique des plaies et des ulcères	14
II.3.3 La coagulation du sang par plasma froid à pression atmosphérique	15
II.3.4 Un exemple de traitement par plasma froid à pression atmosphérique d'un cancer : le cancer mélanome de la peau	16
II.3.5 Activation d'un milieu par plasma pour le traitement du cancer	18
II.4 Caractéristiques physiques et propriétés des JPHEPA utilisant l'hélium comme gaz vecteur	19
II.4.1 Les ondes d'ionisation	19
II.4.2 Aspect annulaire des ondes d'ionisation	22
II.4.3. Vitesse des ondes d'ionisation	25
II.4.4. Influences des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques du jet de plasma	26

II.5 Conclusion	40
Chapitre III : Cinétique chimique 0D	43
III.1 Introduction	43
III.2 Conditions de simulations et présentation des hypothèses de calcul	43
III.2.1 Conditions de simulation	43
III.2.2 Prise en compte de l'activation du mélange par les ondes d'ionisation	46
III.3 Modélisation 0D de la cinétique chimique	48
III.3.1 Mise en équation	48
III.3.2 Détermination des coefficients de réaction	51
III.3.3 Descriptif du modèle	54
III.4 Résultats	56
III.4.1 Analyse des résultats en $z = 0$ cm	56
III.4.2 Analyse des résultats en $z = 2$ cm	65
III.4.3 Evolution de la concentration des électrons le long de l'axe de propagation du jet	71
III.5 Conclusion	73
Chapitre IV : Simulation des jets de plasmas froids dans l'hélium sous COMSOL	75
IV.1. Introduction	75

IV.2. Présentation du modèle	76
IV.2.1. Le modèle de l'écoulement du mélange gazeux	77
IV.2.2. Le modèle de la décharge	79
IV.3. Validation du modèle	84
IV.3.1. Description des conditions expérimentales [Al-2]	84
IV.3.2. Description du modèle numérique [Ja-3]	85
IV.3.3. Présentation des résultats issus de la littérature	86
IV.4 Modélisation de la propagation du jet à l'extérieur du tube	95
IV.4.1 Conditions de simulation	95
IV.4.2 Premiers résultats	98
IV.5 Simulation d'un dispositif expérimental de l'équipe	104
IV.5.1 Géométrie du dispositif et conditions de simulation	104
IV.5.2 Résultats	105
IV.6 Conclusion	110
Conclusion générale	111
Annexe	115
Références bibliographiques	135
Abstract	3

Résumé	0
--------	---

Liste des figures

FIGURE II. 1. PHOTO PRESENTANT LA DECHARGE PLASMA ENTRE UN DIELECTRIQUE ET UN POUCE EN UTILISANT UNE ELECTRODE FLOTTANTE [TU-1].	11
FIGURE II. 2. PHOTO D'UN JET DE PLASMA FROID UTILISANT L'HELIUM [DE-2] ET D'UN JET CORONA [MA-3].	12
FIGURE II. 3. IMAGE PRISE PAR MICROSCOPIE A BALAYAGE ELECTRONIQUE DE CELLULES D'E. COLI (A) NON TRAITEES ET (B) TRAITEES PAR PLASMA FROID [LA-3].	13
FIGURE II. 4. POURCENTAGE DES BACTERIES SURVIVANTES EN FONCTION DU TEMPS D'EXPOSITION POUR T=20 °C ET T=40 °C DU SUBSTRAT DU VERRE ET POUR UNE DISTANCE ENTRE LA POINTE DU JET DE PLASMA ET LE FILM BACTERIEN EGAL A 5 MM [YO-2].	13
FIGURE II. 5. PHOTO DE DEUX GOUTTES DE SANG PRISES 1 MIN APRES LES AVOIR PLACEES SUR UN SUBSTRAT EN ACIER. LA GOUTTE A GAUCHE EST TRAITEE PAR PLASMA FROID A PRESSION ATMOSPHERIQUE PENDANT 15 S. LA GOUTTE A DROITE N'EST PAS TRAITEE [FR-2].	15
FIGURE II. 6. RESULTATS DE L'OBSERVATION DES CELLULES TRAITEES PAR PLASMA FROID PENDANT 5 S ET NON TRAITEES DANS UNE PERIODE DE TROIS JOURS [FR-3].	17
FIGURE II. 7. RESULTATS DE L'OBSERVATION DES CELLULES TRAITEES ET NON TRAITEES PENDANT UNE PERIODE DE 3 JOURS [FR-3].	17
FIGURE II. 8 RESUME DE LA CASCADE D'EVENEMENTS CONDUISANT A LA MORT CELLULAIRE ET A LA REDUCTION DU VOLUME D'UN SPHEROÏDE DE CELLULE CANCEREUSE DU COLON BAINANT DANS UN MILIEU ACTIVE PAR PLASMA (PAM) [JU-1].	19
FIGURE II. 9. JPHEPA DANS L'HELIUM ET SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL [YO-1].	20
FIGURE II. 10. LA TENSION APPLIQUEE (COURBE NOIRE) ET LE COURANT ENREGISTRE (COURBE BLEUE) LORS DE LA PROPAGATION DE L'ONDE D'IONISATION [YO-1].	21
FIGURE II. 11. LES PHOTOS ICCD PRISES AFIN DE SOULIGNER LA FORME DISCRETE DU JET DE PLASMA DEJA PRESENTES DANS LA LITTERATURE COMME UNE SUCCESSION DES D'ONDES D'IONISATION [YO-1].	21
FIGURE II. 12. LES SEQUENCES D'IMAGE ICCD (INTENSITE NORMALISEE PAR RAPPORT A T = 30 NS [LE-1].	22
FIGURE II. 13. PROFIL RADIAL DE L'INTENSITE MAXIMALE DE L'AZOTE MOLECULAIRE SPS A 40 MM DE LA SORTIE DU TUBE (BLEU), 50 MM (ROUGE) ET 60 MM (VERT) (L'AMPLITUDE DE LA HAUTE TENSION EST DE 8 KV) [JA-2].	23
FIGURE II. 14. DISTRIBUTION RADIALE DE LA DENSITE DES ELECTRONS A DIFFERENTES POSITIONS AXIALES. LES TRAITS EN POINTILLES A Z = 1 CM DE LA SORTIE DE TUBE MONTRENT LES RESULTATS SANS TENIR COMPTE DE L'EFFET PENNING ET LES TRAITS PLEINS EN TENANT COMPTE DE L'EFFET PENNING [NA-1]	24
FIGURE II. 15. EVOLUTION DE LA VITESSE DES ONDES D'IONISATION PAR RAPPORT A LA CATHODE PLACEE EN Z = 10 MM. L'AMPLITUDE DE LA HAUTE TENSION PULSEE EST DE 8 KV [JA-2].	25
FIGURE II. 16. LONGUEUR DU JET DE PLASMA EN FONCTION DE LA VITESSE D'ECOULEMENT D'HELIUM DANS LE TUBE DIELECTRIQUE. LES REGIMES DE DEBIT SONT DETERMINES PAR DES OBSERVATIONS EXPERIMENTALES UTILISANT UNE CAMERA (ICCD) [KA-1].	27

FIGURE II. 17. FORME DE LA PROPAGATION D'UN JET DE PLASMA POUR DIFFERENTS DEBITS : (A) 6.6 L.MIN ⁻¹ , (B) 8.8 L.MIN ⁻¹ , (C) 11 L.MIN ⁻¹ ET (D) 13.2 L.MIN ⁻¹ . LA TENSION APPLIQUEE EST V = 5 KV [ME-1].	28
FIGURE II. 18. LA LONGUEUR DU JET DE PLASMA ET LA FRACTION MOLAIRES D'HELIUM CORRESPONDANTE MINIMALE A LA POINTE DU JET DE PLASMA EN FONCTION DE LA HAUTE TENSION APPLIQUEE POUR UN DEBIT D'HELIUM CONSTANT DE 8 M.S ⁻¹ , UNE LARGEUR D'IMPULSION DE 1 MS ET UNE FREQUENCE DE REPETITION DE 5 KHZ. [KA-1]	28
FIGURE II. 19. LA VARIATION DE LA LONGUEUR DU JET DE PLASMA EN FONCTION DE L'AMPLITUDE DE LA TENSION PULSEE APPLIQUEE AUX ELECTRODES POUR DIFFERENTS DEBITS D'HELIUM. LA LARGEUR D'IMPULSION DE LA TENSION EST DE 800 NS [ME-1].	29
FIGURE II. 20. VARIATION DE LA VITESSE DE L'ONDE D'IONISATION EN FONCTION DU TEMPS POUR DIFFERENTES AMPLITUDES DE LA TENSION APPLIQUEE. LE DEBIT DE L'HELIUM EST FIXE A 7 L.MIN ⁻¹ ET LA LARGEUR D'IMPULSION EST DE 500 NS [ME-1].	30
FIGURE II. 21. VARIATION DU DIAMETRE DES ONDES D'IONISATION EN FONCTION DE LA DISTANCE A LA CATHODE POUR DIFFERENTES AMPLITUDES DE LA HAUTE TENSION PULSEE APPLIQUEE [JA-2].	31
FIGURE II. 22. VARIATION DE LA LONGUEUR DU JET ET LE RAPPORT LONGUEUR DU JET /LARGEUR D'IMPULSION EN FONCTION DE LA LARGEUR D'IMPULSION DE LA TENSION APPLIQUEE [ME-1].	32
FIGURE II. 23. EVOLUTION TEMPORELLE DES INTENSITES D'EMISSION A 1KHZ ET 10 KHZ A) DE N ₂ 337.1 NM (TRAITS PLEINS), N ₂ ⁺ 391.4NM (TIRETS), HE 706.5 NM (POINTILLE) ET B) DE O 777.3 NM EN FONCTION DE TEMPS (TRAITS PLEINS) [XI-1].	33
FIGURE II. 24. PHOTOS DE LA PROPAGATION DE JET DE PLASMAS POUR DIFFERENTES DUREES DU TEMPS DE MONTEE [WU-2].	34
FIGURE II. 25. PROFIL DE VITESSE DU JET POUR DIFFERENTES TENSIONS CONTINUES APPLIQUEES A L'EXTERIEUR. LES TENSIONS CONTINUES SONT APPLIQUEES POUR ETABLIR UN CHAMP ELECTRIQUE CONTINU PERPENDICULAIRE A L'AXE DU JET. LA LARGEUR D'IMPULSION EST DE 500 NS [ME-1].	35
FIGURE II. 26. IMAGES MONTRANT LE JET DE PLASMA DEVIE VERS LE COTE POSITIF D'UNE TENSION CONTINUE APPLIQUEE A L'EXTERIEUR [ME-1].	35
FIGURE II. 27. EVOLUTION TEMPORELLE DE LA DENSITE DE DIFFERENTES ESPECES CALCULEES PAR LE MODELE GLOBAL EN ABSENCE D'AIR ET D'HUMIDITE ; (A) ESPECES REACTIVES, HE METASTABLES ET ELECTRONS, (B) IONS POSITIFS ET (C) IONS NEGATIFS [MU-1].	36
FIGURE II. 28. EVOLUTION TEMPORELLE DE LA DENSITE DES DIFFERENTES ESPECES CALCULEES PAR LE MODELE GLOBAL AVEC L'AJOUT DANS LE MELANGE INITIAL HE-0.5%O ₂ D'UNE FRACTION D'AIR DE 250PPM A 50% D'HUMIDITE RELATIVE ; (A) ESPECES REACTIVES, HE METASTABLES ET ELECTRONS, (B) IONS POSITIFS ET (C) IONS NEGATIFS. [MU-1]	37
FIGURE II. 29. LES DENSITES DE 59 ESPECES AU BOUT DE 5 MS CALCULEES PAR LE MODELE GLOBAL POUR LE MELANGE HE – 0.5% O ₂ AVEC UNE FRACTION DE 250PPM D'AIR EN ABSENCE D'HUMIDITE (BARRES BLEUS) ET EN PRESENCE DE 50% D'HUMIDITE (BARRES ROUGES) [MU-1].	37

FIGURE II. 30. PROFILS DE LA DENSITE ELECTRONIQUE 75 NS APRES LE DEBUT DE L'IMPULSION AVEC DIFFERENTES IMPURETES DANS LE JET D'HELIUM. LA FIGURE DE DROITE MONTRE LA VITESSE DU JET EN FONCTION DU TEMPS POUR DIVERSES IMPURETES DANS L'HELIUM [BR-4].	38
FIGURE III. 1. ENERGIE MOYENNE DES ELECTRONS POUR DIFFERENTE PROPORTION DE O ₂ DANS LE MELANGE INITIAL HE-AR (1%)-O ₂ ET POUR 2 POSITIONS A LA SORTIE DU TUBE (DONNEES DE LA TABLE III.1).	45
FIGURE III. 2. DENSITE DES ATOMES O POUR DIFFERENTE PROPORTION DE O ₂ DANS LE MELANGE INITIAL HE-AR (1%)-O ₂ ET POUR 2 POSITIONS A LA SORTIE DU TUBE (DONNEES DE LA TABLE III.2).	45
FIGURE III. 3. DISTRIBUTION DE LA FRACTION D'HELIUM A L'INTERIEUR ET A L'EXTERIEUR DU TUBE.	47
FIGURE III. 4. EEDF DES ELECTRONS POUR UN CHAMP REDUIT DE 10 TD ET DIFFERENTES PROPORTIONS DE O ₂ DANS LE MELANGE INITIAL (HE+1%AR).	53
FIGURE III. 5. COEFFICIENT D'IONISATION DE L'HELIUM EN FONCTION DE PLUSIEURS MELANGES ET DU CHAMP ELECTRIQUE REDUIT.	53
FIGURE III. 6. EVOLUTION DE LA DENSITE ELECTRONIQUE (A GAUCHE) ET DE LA DENSITE DE L'ION HE ₂ ⁺ (AU CENTRE) ET DE L'ENERGIE DES ELECTRONS (A DROITE) POUR PLUSIEURS PERIODES DE REPETITION DE L'IMPULSION DE TENSION.	57
FIGURE III. 7. EVOLUTION DE LA DENSITE DES PRINCIPAUX IONS POSITIFS (Z = 0 CM, 0% O ₂).	57
FIGURE III. 8. EVOLUTION DE LA DENSITE DES ESPECES METASTABLES (Z = 0 CM, 0% O ₂).	58
FIGURE III. 9. EVOLUTION DE LA DENSITE DES ESPECES NEUTRES RADICALAIRES (Z = 0 CM, 0% O ₂).	58
FIGURE III. 10. POIDS RELATIF (EN %) DES REACTIONS DANS L'EVOLUTION DE LA DENSITE DES ELECTRONS POUR 0% DE O ₂ .	60
FIGURE III. 11. ENERGIE MOYENNE DES ELECTRONS POUR DIFFERENTE PROPORTION DE O ₂ DANS LE MELANGE INITIAL HE-AR (1%)-O ₂ EN Z = 0 CM. COMPARAISON MODELE-EXPERIENCE.	61
FIGURE III. 12. CONCENTRATION DE L'ESPECE ATOMIQUE O POUR DIFFERENTE PROPORTION DE O ₂ DANS LE MELANGE INITIAL HE-AR (1%)-O ₂ EN Z = 0 CM. COMPARAISON MODELE-EXPERIENCE.	61
FIGURE III. 13. EVOLUTION DE L'ENERGIE DES ELECTRONS (A GAUCHE), DE LA DENSITE ELECTRONIQUE (AU CENTRE) ET DE LA DENSITE DE L'ATOME O (A DROITE) EN Z = 0 CM ET POUR PLUSIEURS CONCENTRATION DE O ₂ .	62
FIGURE III. 14. POIDS RELATIF (EN %) DES REACTIONS DANS L'EVOLUTION DE LA DENSITE DES ELECTRONS AVEC 0.5% DE O ₂ .	63
FIGURE III. 15. POIDS RELATIF (EN %) DES REACTIONS DANS L'EVOLUTION DE LA DENSITE DES ELECTRONS AVEC 1% DE O ₂ .	63
FIGURE III. 16. ENERGIE MOYENNE DES ELECTRONS POUR DIFFERENTE PROPORTION DE O ₂ EN Z = 2 CM (VOIR LE TABLEAU III.3). COMPARAISON MODELE-EXPERIENCE.	66

FIGURE III. 17. CONCENTRATION DE L'ESPECE ATOMIQUE O POUR DIFFERENTE PROPORTION DE O ₂ EN Z = 2 CM (VOIR LE TABLEAU III.3). COMPARAISON MODELE-EXPERIENCE.	66
FIGURE III. 18. COMPARAISON DE L'EVOLUTION DE L'ENERGIE DES ELECTRONS (A GAUCHE) ET DE LA DENSITE ELECTRONIQUE (A DROITE) POUR 3 PROPORTIONS DE O ₂ (0%, 0.5% ET 1%) EN Z = 2 CM.	67
FIGURE III. 19. POIDS RELATIF (EN %) DES REACTIONS DANS L'EVOLUTION DE LA DENSITE DES ELECTRONS EN Z = 2 CM AVEC 1% DE O ₂ .	68
FIGURE III. 20. COMPARAISON DE L'EVOLUTION DES PRINCIPAUX IONS NEGATIFS POUR 0% DE O ₂ (A GAUCHE) ET 1% DE O ₂ (A DROITE).	69
FIGURE III. 21. COMPARAISON DE L'EVOLUTION DES PRINCIPAUX IONS POSITIFS POUR 0% DE O ₂ (A GAUCHE) ET 1% DE O ₂ (A DROITE)	69
FIGURE III. 22. COMPARAISON DE L'EVOLUTION DES PRINCIPALES ESPECES METASTABLES POUR 0% DE O ₂ (A GAUCHE) ET 1% DE O ₂ (A DROITE).	71
FIGURE III. 23. COMPARAISON DE L'EVOLUTION DES PRINCIPAUX RADICAUX POUR 0% DE O ₂ (A GAUCHE) ET 1% DE O ₂ (A DROITE)	71
FIGURE III. 24. EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES ELECTRONS LE LONG DE L'AXE DE PROPAGATION DU JET EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE O ₂ INITIALEMENT PRESENTE DANS LE MELANGE GAZEUX. LIGNES PLEINES : Z = 0 CM (SORTIE DU TUBE), SYMBOLES : Z = 2 CM DE LA SORTIE DU TUBE.	72
FIGURE IV. 1. VARIATION DE COEFFICIENT DE DIFFUSION REDUIT DES ELECTRONS EN FONCTION DE L'ENERGIE ELECTRONIQUE MOYENNE POUR L'HELIUM PUR ET DANS DES MELANGES HE-AIR POUR PLUSIEURS POURCENTAGES D'AIR.	82
FIGURE IV. 2. VARIATION DE LA MOBILITE REDUITE DES ELECTRONS EN FONCTION DE L'ENERGIE ELECTRONIQUE MOYENNE POUR L'HELIUM PUR ET DANS DES MELANGES HE-AIR POUR PLUSIEURS POURCENTAGES D'AIR.	83
FIGURE IV. 3. (A) SCHEMA DU MONTAGE EXPERIMENTAL ET (B) EXEMPLE DES SIGNAUX DE TENSION ET DE COURANT MESUREE SUR UNE IMPULSION.	84
FIGURE IV. 4. SCHEMA DE LA CONFIGURATION SIMULEE DANS [JA-3] ET REPRODUISANT LES CONDITIONS EXPERIMENTALES DE [AL-2]	85
FIGURE IV. 5. DISTANCE DE PROPAGATION DES ONDES D'IONISATION (REFERENCEE PAR RAPPORT A LA SORTIE DU TUBE FIXEE A Z = 0 CM) EN FONCTION DU TEMPS POUR LE JET DE PLASMA EXTRAIT DU COTE DE L'ELECTRODE DE MASSE [AL-2]. LES IMAGES ICDD REPRESENTENT LE PROFIL D'EMISSION RADIALE DE LA TETE DU JET DE PLASMA A TROIS ETAPES DIFFERENTES DE LA PROPAGATION.	87
FIGURE IV. 6. DISTANCE DE PROPAGATION DES ONDES D'IONISATION (REFERENCEE PAR RAPPORT A LA SORTIE DU TUBE FIXEE A Z = 0 CM) EN FONCTION DU TEMPS POUR LE JET DE PLASMA EXTRAIT DU COTE DE	

L'ELECTRODE HAUTE TENSION [AL-2]. LES IMAGES ICDD REPRESENTENT LE PROFIL D'EMISSION RADIALE DE LA TETE DU JET DE PLASMA A TROIS ETAPES DIFFERENTES DE LA PROPAGATION.	88
FIGURE IV. 7. DENSITE ELECTRONIQUE ET AMPLITUDE DU CHAMP ELECTRIQUE A $T = 0.9 \mu\text{s}$ ET A L'INTERIEUR DU TUBE DIELECTRIQUE [JA-3]. L'ELECTRODE DE MASSE EST A GAUCHE ET L'ELECTRODE HAUTE TENSION A DROITE.	89
FIGURE IV. 8. COMPARAISON EXPERIENCE (A GAUCHE) ET SIMULATION (A DROITE) DES EMISSIONS OPTIQUES A L'INTERIEUR DU TUBE ENTRE LES DEUX ELECTRODES (VOIR LE CORPS DU TEXTE POUR PLUS DE DETAIL) [JA-3]. L'ELECTRODE DE MASSE EST A GAUCHE ET L'ELECTRODE HAUTE TENSION A DROITE.	90
FIGURE IV. 9. ÉVOLUTIONS TEMPORELLES DE LA TENSION APPLIQUEE ET DU COURANT CALCULE [JA-3]	91
FIGURE IV. 10. ÉVOLUTIONS TEMPORELLES DE LA TENSION APPLIQUEE U_{APP} ET DU COURANT I POUR UNE TENSION MAXIMALE APPLIQUEE DE 6 KV.	92
FIGURE IV. 11. EVOLUTION TEMPORELLE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE [cm^{-3}].	94
FIGURE IV. 12. EVOLUTION TEMPORELLE DU CHAMP ELECTRIQUE.	94
FIGURE IV. 13. GEOMETRIE DE LA SIMULATION UTILISANT UN SYSTEME DE COORDONNEES CYLINDRIQUE (R,Z).	96
FIGURE IV. 14. REPARTITION DE LA CONCENTRATION D'HELIUM LORSQUE LE DEBIT INITIAL EST DE $2.2 \text{ L} \cdot \text{MIN}^{-1}$.	97
FIGURE IV. 15 . L'EVOLUTION DE LA DENSITE DES ELECTRONS [cm^{-3}] A LA SORTIE DU TUBE DANS LE CAS 1. ECHELLE LOGARITHMIQUE.	99
FIGURE IV. 16. L'EVOLUTION DU CHAMP ELECTRIQUE REDUIT [TD] A LA SORTIE DU TUBE DANS LE CAS 1	99
FIGURE IV. 17. LA VARIATION DE L'INTENSITE (COURBE VERTE) ET DU POTENTIEL ELECTRIQUE (COURBE BLEUE) LORS DE LA SIMULATION DANS LE CAS TEST 1.	100
FIGURE IV. 18. L'EVOLUTION DE LA DENSITE DES ELECTRONS [cm^{-3}] A LA SORTIE DU TUBE DANS LE CAS 2 (ECHELLE LOGARITHMIQUE). L'IMAGE EN HAUT A DROITE RAPPELLE LA DISTRIBUTION DE LA CONCENTRATION D'HELIUM (VOIR FIGURE IV.14)	101
FIGURE IV. 19. L'EVOLUTION DU CHAMP ELECTRIQUE REDUIT A LA SORTIE DU TUBE DANS LE CAS 2.	102
FIGURE IV. 20. LA VARIATION DE L'INTENSITE ET DU POTENTIEL ELECTRIQUE (BLEU) LORS DE LA SIMULATION DANS LE CAS 2.	102
FIGURE IV. 21. LA GEOMETRIE DE LA SIMULATION UTILISANT UN SYSTEME DE COORDONNEES CYLINDRIQUE.	104
FIGURE IV. 22. L'EVOLUTION DU CHAMP ELECTRIQUE REDUIT (TD) ENTRE LES ELECTRODES. L'ELECTRODE HAUTE TENSION EST EN HAUT ET L'ELECTRODE DE MASSE EN BAS.	105
FIGURE IV. 23. L'EVOLUTION DE LA DENSITE DES ELECTRONS (M^{-3}) ENTRE LES ELECTRODES (ECHELLE LOGARITHMIQUE). L'ELECTRODE HAUTE TENSION EST EN HAUT ET L'ELECTRODE DE MASSE EN BAS.	106
FIGURE IV. 24. L'EVOLUTION DU CHAMP ELECTRIQUE REDUIT (TD) ENTRE LA MASSE ET LA SORTIE DU TUBE.	106
FIGURE IV. 25. L'EVOLUTION DE LA DENSITE DES ELECTRONS (M^{-3}) ENTRE LA MASSE ET LA SORTIE DU TUBE. (ÉCHELLE LOGARITHMIQUE).	107

FIGURE IV. 26. L'ÉVOLUTION DE LA DENSITÉ DES He^+ (M^{-3}). (ÉCHELLE LOGARITHMIQUE).	108
FIGURE IV. 27. L'ÉVOLUTION DE LA DENSITÉ DES He^* (M^{-3}). (ÉCHELLE LOGARITHMIQUE).	108
FIGURE IV. 28. . LA VARIATION DE L'INTENSITÉ (ROUGE) ET DU POTENTIEL ÉLECTRIQUE (BLEU) LORS DE LA PROPAGATION DE LA DÉCHARGE DANS LE TUBE.	109

Listes des tableaux

TABLEAU II. 1. CLASSES TYPIQUES DE REACTIONS DANS LE VOLUME D'UN PLASMA.	8
TABLEAU II. 2. TABLEAU RECAPITULATIF DES INFLUENCES DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LES CARACTERISTIQUES DU JET DE PLASMA	40
TABLEAU III. 1. ENERGIE MOYENNE DES ELECTRONS POUR DIFFERENTE PROPORTION DE O ₂ DANS LE MELANGE INITIAL HE-AR (1%)-O ₂ ET POUR 2 POSITIONS A LA SORTIE DU TUBE.	44
TABLEAU III. 2. DENSITE DES ATOMES O POUR DIFFERENTE PROPORTION DE O ₂ DANS LE MELANGE INITIAL HE- AR (1%)-O ₂ ET POUR 2 POSITIONS A LA SORTIE DU TUBE.	44
TABLEAU III. 3. PROPORTION EN % DES ESPECES DANS LES 3 MELANGES EN Z = 2 CM.	55
TABLEAU IV. 1. LISTE DES REACTIONS CHIMIQUES PRISE EN COMPTE DANS [JA-3]	86
TABLEAU IV. 2. CINETIQUE CHIMIQUE ET COEFFICIENTS DE REACTION UTILISES DANS LES DEUX CAS DE SIMULATION	98

Index des notations

α	Le degré d'ionisation.
n_i	la densité des espèces chargées.
n_n	la densité totale des espèces.
λ	Le libre parcours moyen.
T_e	La température électronique.
T_i	La température ionique.
T_n	La température des neutres.
λ_D	La longueur de Debey.
A, B, C et D	Lettres indiquant des espèces dans les réactions.
EEDF	Electronic Energy Distribution Function : La fonction de distribution en énergie des électrons.
PHEPA	Plasma Hors Equilibre à la Pression Atmosphérique.
JPHEPA	Jet de Plasma Hors Equilibre à la Pression Atmosphérique.
DBD	Décharges à Barrières Diélectriques.
EF-DBD	Décharges à Barrières Diélectriques à Electrodes Flottantes.
PAM	Plasma Activated Medium : un milieu activé par plasma.
ICCD	Image Charged and Coupled Device.
z	Une position sur l'axe du jet.
$\vec{n}(t)$	Le vecteur des densités $n_i(t)$ des espèces i (électron, ions, atomes et molécules à l'état fondamental ou excité).
$\vec{f}(\vec{n}(t), t)$	Le vecteur des termes réactifs $f_i(\vec{n}(t), t)$ modélisant la création et la disparition de l'espèce i .
$k_{c,i}$	Le coefficient de réaction de la réaction chimique à deux corps au temps t impliqué dans la création de l'espèce i .

n_{1c} et n_{2c}	Les densités au temps t des deux espèces de la réaction chimique à deux corps impliquées dans la création de l'espèce i .
$k_{p,i}$	Le coefficient de réaction de la réaction chimique à deux corps au temps t impliqué dans la perte de l'espèce i .
n_{1p} et n_{2p}	Les densités au temps t des deux espèces de la réaction chimique à deux corps impliquée dans la perte de l'espèce i .
$\bar{\epsilon}$	L'énergie moyenne des électrons.
$k_i(\bar{\epsilon})$	Le coefficient d'ionisation dépendant de l'énergie moyenne des électrons.
$k_a(\bar{\epsilon})$	Le coefficient d'attachement.
dt_i	Le pas de temps qui permet de suivre l'évolution temporelle de l'espèce i .
A_h, B_h et C_h	Les coefficients spécifiques au coefficient de réaction h de la forme Arrhenius.
T	La température du gaz.
k	Les coefficients de réaction.
σ	La section efficace du processus considéré.
ϵ	L'énergie cinétique des électrons.
$\phi_{\frac{E}{N},m}^0$	La fonction de distribution en énergie des électrons pour un champ électrique réduit donné dans un mélange m .
E/N	Le champ électrique réduit.
N	La densité du gaz.
m_e	La masse d'un électron.
Ma	Le nombre de Mach.
u	Le module de la vitesse \vec{u} du mélange gazeux.
a	La célérité du son.
ρ	La masse volumique du mélange gazeux.
p	La pression.

η	La viscosité du mélange.
c_{He}	La concentration d'hélium.
D	Une estimation de la diffusion de l'hélium dans l'air.
ε	La permittivité locale du milieu.
ρ_c	La densité de charge d'espace.
\vec{E}	Le vecteur champ électrique.
n_s	La densité de l'espèce « s ».
Γ_s	Le flux de densité de l'espèce « s ».
f_s	Les termes sources de cinétique chimique.
μ_s	La mobilité de l'espèce « s ».
D_s	Le coefficient de diffusion de l'espèce « s ».
\vec{u}_n	Un vecteur unité normal aux surfaces diélectriques.
q_s	La charge électrique de l'espèce « s ».
γ	Le coefficient d'émission secondaire
$\vec{\Gamma}_{ip}$	Le flux d'ions positifs dirigé vers la surface
ND_e	Le coefficient de diffusion réduit des électrons.
μ_e	La mobilité des électrons.
$N\mu_e$	La mobilité réduite des électrons.
$\overline{v_e}$	La vitesse moyenne des électrons.
E	Le module du champ électrique.
ε_r	La permittivité relative du diélectrique.
U_{app}	Le front de montée de l'impulsion de la tension appliquée.

$U_{app,max}$ La valeur maximale de la tension.

P La période.

Chapitre I : Introduction générale

Les jets de plasma froids à pression atmosphérique et à température ambiante sont des dispositifs présentant un fort potentiel d'application dans les domaines biomédicaux et agricoles. Grâce à leur faible température, généralement inférieure à 40°C, ces plasmas peuvent être appliqués directement sur des surfaces thermosensibles (comme les cellules vivantes) sans les endommager. Les domaines d'applications sont très variés et concernent par exemple, l'aide à la cicatrisation des plaies, la coagulation sanguine, les traitements anti-tumoraux et antibactériens, l'aide à la germination des graines et la croissance des plantes, etc.

Plus spécifiquement, les recherches menées dans le groupe Plasma Réactif Hors Equilibre (PRHE) du Laboratoire PLAsma et Conversion d'Energie (LAPLACE) ont permis de montrer l'efficacité de certains jets sur (i) le traitement des cellules cancéreuses soumises à un liquide activé par jets de plasma dans un mélange d'hélium et d'air, sur (ii) l'activation des biomatériaux pour la régénérescence cellulaire, sur (iii) la destruction des biofilms par jet de plasma corona ou encore sur (iv) l'aide à la germination des graines traitées par jet d'hélium et l'aide à la croissance des plantes.

Ces jets ont la capacité de générer des paquets d'électrons énergétiques qui transportent par effet de charge d'espace de forts champs électriques et génèrent, par impact électroniques avec les espèces neutres moléculaires et atomiques du mélange de gaz, des espèces chimiquement actives (O_3 , OH, HO_2 , NO_xO_y , espèces métastables, ...). Les charges transportées, le fort champ électrique et les espèces actives interagissent avec le milieu cible (liquide, cellules animales et végétales, ...) et peuvent induire des phénomènes d'électroporation, le passage de courants locaux et des chaînes de réactions chimiques complexes y compris au sein des membranes cellulaires.

La complexité des phénomènes physico-chimique au sein des jets et dans leur interaction avec des cibles souvent biologique a conduit aux développements de nombreux travaux expérimentaux et théoriques. Cependant, de nombreuses questions subsistent sur l'optimisation des mélanges gazeux, la formation et le développement de ces jets ainsi que l'estimation de la quantité de radicaux produits, l'énergie des électrons dans le jet et l'amplitude du champ électrique.

Dans le cadre de cette thèse, on s'intéresse exclusivement aux jets de plasma froids générés à partir de dispositifs utilisant de l'hélium et à leur simulation à l'aide du logiciel COMSOL. Ce type de jet de plasma est en fait formé par une succession d'ondes d'ionisation guidées par un canal d'hélium créé en faisant circuler de l'hélium dans un tube diélectrique qui s'ouvre dans l'air ambiant. Les décharges qui sont à l'origine de la formation des ondes d'ionisation sont générées dans le tube en appliquant de la haute tension sur des électrodes annulaires collées sur le tube diélectrique. La simulation de tels dispositifs est très complexe à cause de la cinétique chimique d'interaction dans les mélanges hélium – air et de la dynamique des ondes d'ionisation qui propagent de très forts gradients de densité et de champ électrique. Ainsi, d'une part, tous les paramètres de la décharge dépendent à la fois de la composition du mélange mais aussi de l'énergie des électrons et, d'autre part, la simulation des ondes d'ionisation nécessite un maillage spatial resserré sur de grandes distances et la modélisation de l'écoulement pour estimer les variations des concentrations He-Air.

En plus de l'introduction et de la conclusion, cette thèse s'articule autour de trois chapitres principaux.

Le chapitre II rappelle quelques généralités et définitions sur les plasmas pour progressivement se focaliser sur les caractéristiques des Plasmas Hors Equilibre à la Pression Atmosphérique (PHEPA) et des exemples d'applications et de résultats dans les domaines biomédicaux. La dernière partie du chapitre présente sur la base d'une étude bibliographique à la fois expérimentale et théorique, les principales caractéristiques des jets PHEPA utilisant l'hélium comme gaz porteur.

Le chapitre III décrit le modèle 0D de cinétique chimique et les conditions initiales de simulation pour l'étude des jets de plasma en prenant en compte la dilution de l'hélium dans l'air. Nous présentons tout d'abord la modélisation de la cinétique chimique et la méthode de résolution du système d'équations couplées. Un paragraphe est également consacré au calcul des coefficients de réaction électronique à l'aide des fonctions de distribution électronique et des sections efficaces. Enfin, nous analysons les résultats des simulations 0D à des différents endroits d'un jet d'hélium en fonction d'une certaine concentration préalable de O_2 (0%, 0,5%

et 1%). Les résultats sont confrontés à des mesures expérimentales pour validation et interprétation.

Le chapitre IV présente le modèle 2D des jets de plasma réalisé à l'aide du logiciel COMSOL qui permet de coupler la dynamique des décharges avec l'écoulement de l'hélium dans l'air. Les données de base (de transport et de réaction) sont calculées dans le cadre de cette thèse en fonction de la composition du mélange hélium-air et de l'énergie moyenne des électrons par la résolution multi-termes de l'équation de Boltzmann. Les résultats du modèle sont tout d'abord confrontés à des résultats expérimentaux et de simulation extraits de la littérature. La capacité du modèle est ensuite testée pour résoudre la propagation d'une onde d'ionisation dans l'hélium pur puis dans un mélange hélium-air avant d'être utilisé pour simuler la formation et la propagation d'une onde d'ionisation à l'intérieur d'un tube diélectrique dans une configuration expérimentales développée au LAPLACE.

Enfin, une conclusion générale présente les résultats principaux de notre étude et envisage les perspectives, à court et moyen termes, de ce travail.

Chapitre II : Généralités et état de l'art

II.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de rappeler quelques éléments de base sur les plasmas et leur classification pour progressivement se focaliser sur les plasmas froids hors équilibre à la pression atmosphérique et leur utilisation dans le domaine biomédical. Plusieurs exemples d'applications illustrées par des résultats issus de la littérature sont également présentés. Un dernier paragraphe est dédié aux caractéristiques et aux propriétés des jets de plasma hors équilibre générés à partir d'un flux d'hélium qui s'étend dans l'air ambiant. L'analyse s'appuie sur une étude bibliographique à la fois expérimentale et de simulation et constitue un état de l'art des propriétés physico-chimique de ce type de jets étudié dans le cadre de cette thèse. Le bilan permet de fixer les ordres de grandeurs des différents paramètres tels que la vitesse des ondes d'ionisation, la concentration des différentes espèces et de mieux comprendre l'influence des paramètres électriques et de flux de gaz (vitesse initiale et composition) sur le comportement des jets.

II.2 Généralités sur les plasmas

D'une façon générale, un plasma est un gaz ionisé constitué d'espèces chargées, d'espèces neutres et de photons. Sa charge totale est nulle. Le plasma est souvent référencé comme le 4^{ème} état de la matière, faisant suite aux états solide, liquide et gazeux. Le passage d'un état gazeux au plasma est réalisé par un apport d'énergie qui peut provenir d'une source de chaleur, d'un bombardement de particules ou en appliquant un champ électrique et/ou électromagnétique de forte amplitude [Ra- 1].

Les plasmas se divisent en deux grandes catégories : les plasmas chauds et les plasmas froids. Les plasmas chauds représentent 99% de la matière dans l'univers car ce sont les composants essentiels des étoiles. Ils sont composés d'électrons, de protons, de neutrons, d'atomes et de photons. Ils sont caractérisés par une température très élevée pouvant atteindre le million de degré. Ils peuvent être formés artificiellement sur terre dans des réacteurs très spécifiques par confinement magnétique (Tokamaks) ou confinement inertiel (Laser MégaJoule) [Pi-1].

Les plasmas froids, par opposition aux plasmas chauds, possèdent une température relativement plus faible (pouvant atteindre 10^4 K). Ils sont composés d'électrons, d'atomes et de molécules (neutres, chargées, excités) et de photons. Dans la nature, on les retrouve sous forme d'aurores polaires (boréales et australes) ou sous forme d'éclairs ou de sprites (dans la haute atmosphère). Dans les laboratoires et dans l'industrie, ils sont créés au sein de dispositifs alimentés par une source extérieure d'énergie électromagnétique (DC, AC, RF ou micro-onde). Les plasmas froids sont eux même divisés en deux grandes familles :

- Les plasmas froids thermiques (ou à l'équilibre thermodynamique) pour lesquels les températures des électrons et des espèces lourdes (ion, neutre) sont les mêmes. Ils sont formés à la pression atmosphérique ou à des pressions supérieures (il faut que les fréquences de collision entre les espèces soient suffisamment importantes).
- Les plasmas froids non-thermiques (ou hors équilibre thermodynamique) pour lesquels la température des électrons est très supérieure à celle des espèces lourdes. Ces plasmas peuvent être créés sur une large gamme de pression.

Les plasmas froids peuvent être caractérisés par différents paramètres comme par exemple le degré d'ionisation, le libre parcours moyen, la température des espèces qui le compose, la longueur de Debye, la réactivité chimique et la distribution en énergie des électrons.

1. Le degré d'ionisation α est un paramètre permettant de définir l'état d'ionisation d'un plasma et de le classer. Il est défini par le rapport entre la densité des espèces chargées n_i et la densité totale des espèces (chargées et neutres n_n) : (équation II.1)

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n} \leq 1 \quad (\text{II.1})$$

Quand ce paramètre est proche de 1, le plasma est considéré à l'équilibre thermodynamique et la température des différentes espèces qui le compose est de l'ordre de 10^4 K. Lorsque ce paramètre est faible, de l'ordre de 10^{-4} , le plasma est faiblement ionisé. Dans ce cas, le plasma est hors équilibre thermodynamique. Cela indique que la

température des électrons est de l'ordre de 10^4 K mais que la température des espèces lourdes est proche de la température ambiante.

2. Le libre parcours moyen λ est la distance moyenne qu'une particule parcourt entre deux collisions successives. Il dépend fortement de la densité du gaz. Si la pression est élevée, le libre parcours moyen est faible et donc les fréquences de collisions sont importantes. Dans ce cas, le plasma a tendance à rester confiné (le nombre important de collisions limitant l'expansion du plasma) et à se thermaliser (l'énergie gagnée par chaque espèce se redistribue rapidement entre espèces grâce aux collisions). Il est donc assez naturel d'obtenir des plasmas froids thermiques et confiné à la pression atmosphérique. A l'inverse, si la pression diminue, le libre parcours moyen augmente et les électrons très énergétiques ont plus de difficulté à transmettre leur énergie aux autres espèces car le nombre de collisions est plus faible. Il est donc assez naturel d'obtenir des plasmas froids hors équilibre et étendu à des pressions faibles.
3. La température du plasma est définie comme la moyenne des températures des espèces qui le composent. Du fait du rapport des masses, les transferts d'énergie des électrons vers les neutres sont très faibles mais très efficaces entre les ions et les neutres. De ce fait, on considère très souvent plusieurs températures : La température électronique T_e , la température ionique T_i et la température des neutres T_n . Dans un plasma froid à l'équilibre, on a :

$$T_e = T_i = T_n \quad (\text{II.2})$$

Alors que dans un plasma froid hors-équilibre :

$$T_i = T_n \text{ et } \frac{T_i}{T_e} \ll 1. \quad (\text{II.3})$$

4. La longueur de Debye λ_D est une distance caractéristique de la non-neutralité dans un plasma. La neutralité électrique des plasmas est seulement vraie de façon

macroscopique sur l'ensemble du plasma. Sur une distance de l'ordre de λ_D , cette règle de neutralité peut être violée. Un gaz ionisé sera considéré comme un plasma si sa longueur de Debye est beaucoup plus petite que les dimensions physiques du plasma. L'écart à la neutralité existe donc entre un plasma et les surfaces d'une enceinte (incluant les électrodes). Cette zone s'appelle la gaine. La gaine entre un plasma et une surface est donc une interface abrupte entre le volume du plasma et les électrodes, ou toutes autres surfaces présentes dans le réacteur [Bo-2].

5. La réactivité dans un plasma définit les applications potentielles de son utilisation. Les réactions typiques dans le volume d'un plasma sont montrées dans le Tableau 1. La composition d'un mélange gazeux couplée aux types d'excitation électromagnétique et aux designs des électrodes et du réacteur permet d'orienter l'utilisation du plasma formé en fonction des applications (émission de photons pour l'éclairage, la génération de radicaux pour le traitement de surface et la dépollution, la génération d'ions et d'espèces excités pour la gravure, l'attachement d'électrons pour augmenter l'isolation électrique, etc.).

Formation d'ions positifs et d'électrons	$e + AB \rightarrow AB^+ + 2e$	Ionisation
	$e + AB \rightarrow A + B^+ + 2e$	Ionisation dissociative
Formation d'ions négatifs	$e + AB \rightarrow AB^-$	Attachement électronique
	$e + AB \rightarrow A + B^-$	Attachement dissociatif
Pertes de particules chargées	$e + AB^+ \rightarrow AB$	Recombinaison électron-ion
	$AB^+ + CD^- \rightarrow AB + CD$	Recombinaison ion-ion
Formation d'états excités	$e + AB \rightarrow e + AB^*$	Excitation électronique
Formation de radicaux	$e + AB \rightarrow A + B + e$	Dissociation chimique
Création de photons	$AB^* \rightarrow AB + h\nu$	Désexcitation radiative spontanée
Cinétique chimique	$A + CD \rightarrow AC + D$	Réaction avec des radicaux

Tableau II. 1. Classes typiques de réactions dans le volume d'un plasma.

6. La fonction de distribution en énergie des électrons (EEDF pour Electronic Energy Distribution Function) donne en chaque point du plasma la répartition en énergie des électrons c'est-à-dire quelle proportion d'électrons possède une énergie donnée. Par exemple, si à un endroit du plasma une proportion importante d'électrons possède une énergie supérieure au seuil d'ionisation du gaz, c'est une zone active d'entretien du plasma par la formation d'électrons et d'ions. La fonction de distribution est très riche en information car elle permet de déduire toutes grandeurs moyennes mesurables dans un plasma (température, réactivité, vitesse, flux de chaleur, etc.). Elle est obtenue le plus souvent par calculs mais peut être mesurée sous certaines conditions à l'aide d'une sonde de Langmuir. Dans un plasma à l'équilibre thermodynamique, la fonction de distribution est de type Maxwellienne. C'est souvent cette fonction qui sert de référence. Cependant, pour des plasmas hors équilibres, il est nécessaire de calculer les fonctions des distributions pour chaque mélange de gaz et chaque énergie moyenne des électrons.

Dans ce manuscrit de thèse, on s'intéresse aux plasmas froids hors équilibre à la pression atmosphérique qui ont la capacité de produire de nombreux radicaux libres engendrant une chimie riche et variée à température ambiante.

II.3 Les plasmas hors équilibre à la pression atmosphérique (PHEPA) pour les applications biomédicales

Les PHEPA sont utilisés dans diverses applications comme par exemple la modification de l'état de surfaces, la production de lumière, la décontamination biologique et chimique de solides ou de fluides, le nettoyage et le traitement des matériaux, ... ([El-1], [La-4], [Lu-5], [Ka-2], [Ko-1], [Ma-1], [Mi-1], [Mo-1], [Br-5]). Grâce à leur faible température (généralement inférieure à 40°C), ces plasmas peuvent être appliqués directement sur des surfaces sensibles à la température sans les endommager d'où leur intérêt dans le domaine biomédical (comme la cicatrisation des tissus, la coagulation sanguine, les traitements antibactériens et anti-tumoraux, ...). Un autre intérêt de leur utilisation vient du fait qu'il n'est pas nécessaire de mettre en œuvre un système de pompage de gaz.

Les PHEPA sont générés par des décharges qui nécessitent l'application d'une différence de potentiel de grande amplitude entre deux électrodes afin de générer un champ électrique suffisamment intense pour ioniser le gaz. Dans ces conditions et sans précautions particulières, la décharge conduit naturellement à la formation d'un arc électrique. Pour obtenir les conditions du hors équilibre, plusieurs solutions sont possibles. On peut par exemple appliquer des impulsions très courtes de haute tension pour amorcer les décharges et les avorter avant qu'elles ne forment un court-circuit avec les électrodes. On peut également prévoir un très fort rayon de courbure sur une électrode pour localiser et contraindre la zone active des décharges par effet de renforcements des lignes de champ (principe des décharges couronnes [Au-1]). Il est également possible de déposer un isolant sur une ou deux électrodes pour favoriser le dépôt de charges et induire une barrière diélectrique empêchant le passage à l'arc électrique (principe des décharges à barrières diélectriques ou DBD [Ku-1]). Les PHEPA peuvent se développer un volume (cas des décharges couronnes et DBD) mais également en surface (cas des DBD).

Pour les applications biomédicales, les dispositifs plasmas peuvent être classés en deux grandes catégories : Ceux permettant un contact direct de la surface à traiter avec le plasma et ceux induisant un traitement indirect, la surface étant en contact avec un flux de gaz activé en amont par un PHEPA.

Dans le cas d'une application direct du plasma, les tissus ou organismes constituent (en tout ou en partie) une des électrodes du dispositif et sont donc directement soumis à la décharge électrique [De-1] [Ca-1] [Tu-1]. Un courant peut ainsi traverser les tissus vivants sous forme d'un petit courant de conduction, d'un courant de déplacement ou des deux. Le courant de conduction doit être limité afin d'éviter tout échauffement ou stimulation électrique des muscles. Le traitement direct soumet la surface des tissus aux flux de toutes les espèces (radicaux, espèces excitées et chargées) du plasma sans distinction, aux rayonnements Ultra-Violet (UV) et au champ électrique. Ce type de traitement utilise généralement des décharges à barrière diélectriques à électrodes flottantes (FE-DBD). L'électrode haute tension est recouverte par un diélectrique (du verre par exemple) et l'autre électrode est la surface cible de traitement comme la montre la figure II.1 [Tu-1].

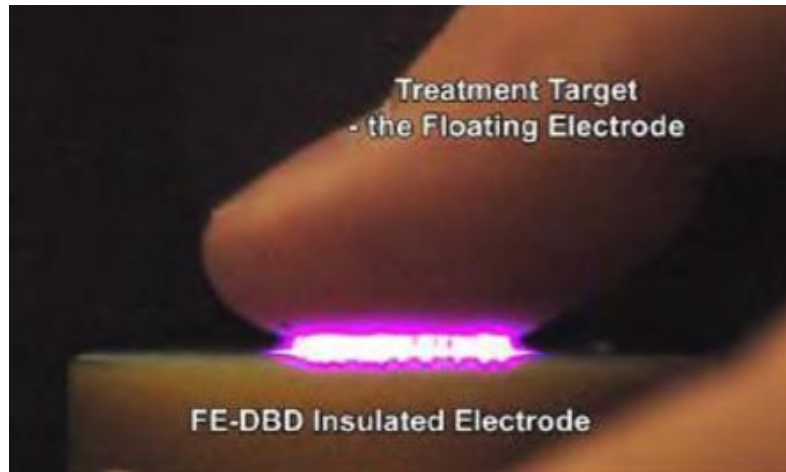


Figure II. 1. Photo présentant la décharge plasma entre un diélectrique et un pouce en utilisant une électrode flottante [Tu-1].

Dans le traitement plasma indirect, la décharge électrique se produit entre deux électrodes externes puis les espèces actives de longue durée de vie sont dirigées vers la surface de traitement par un flux gazeux (qui peut être auto-généré). On parle alors de jet de plasma hors équilibre à la pression atmosphérique (JPHEPA). Ce type de traitement utilise principalement les propriétés actives des atomes et des molécules neutres générés dans le plasma et implique un flux de charge électrique très faible à la surface. La figure II.2 montre deux dispositifs indirects. L'un consiste à faire circuler un flux d'hélium dans un tube de verre recouvert par deux électrodes annulaires. L'image montre la sortie du tube où le flux d'hélium, préalablement activé dans le tube, s'étend dans l'air libre et atteint la surface à traiter (ici le doigt). Il existe une diversité de dispositifs de ce type avec différents design d'électrodes et d'alimentation (pulsée, AC, RF, ...) [Lu-4]. Ces dispositifs génèrent des décharges à barrière diélectrique et des ondes d'ionisation qui quittent l'espace inter-électrode et se propage dans le mélange hélium-air en dehors du tube. L'autre dispositif est composé d'une pointe de très faible rayon de courbure portée à une haute tension continue et entourée par une électrode reliée à la masse. Ici, les décharges apparaissent dans l'air et le flux de gaz est auto-généré permettant de transférer les espèces excités et radicalaires vers la surface à traiter [Ma-3]. Ce dispositif génère des décharges de type couronne et une succession de streamers.

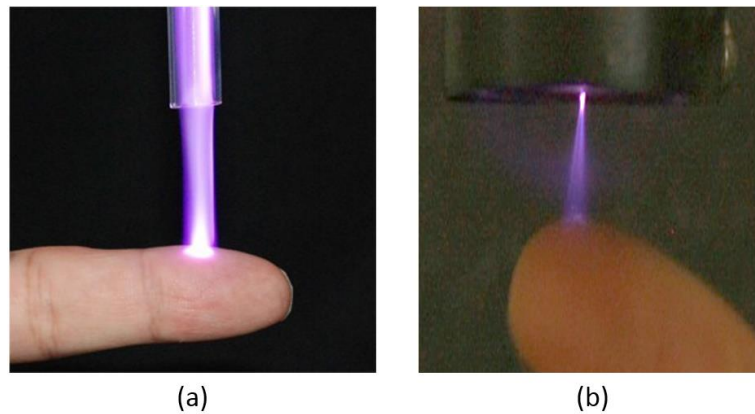


Figure II. 2. Photo d'un jet de plasma froid utilisant l'hélium [De-2] et d'un jet corona [Ma-3].

On peut noter qu'il n'existe pas de dispositif universel efficace pour toutes les applications d'autant plus que pour une application donnée, il faut tenir compte des effets de couplage entre le dispositif plasma et la surface biologique à traiter [Al-3], [Ch-3].

Les JPHEPA sont très utiles dans de nombreuses applications biomédicales comme la stérilisation, le traitement des cellules cancéreuses ou encore l'aide à la cicatrisation. On donne ci-dessous quelques exemples d'applications étudiées dans le domaine de la médecine et de la biologie montrant les capacités de ce type de plasmas.

II.3.1 Traitement par plasma froid à pression atmosphérique des micro-organismes

Les dispositifs classiques utilisés pour la décontamination biologique et la stérilisation des instruments médicaux emploient des réactifs chimiques toxiques nécessitant des précautions d'utilisation importantes ou des dispositifs impliquant des températures élevées. Ces dispositifs ne peuvent donc pas être utilisés sur la peau ou sur des instruments médicaux thermosensibles.

Par contre, les plasmas froids à la pression atmosphérique sont caractérisés par la génération d'espèces actives qui peuvent inactiver des micro-organismes sans effets thermiques. Cela permet l'application des plasmas directement sur les tissus vivants, les biomatériaux et les instruments médicaux thermosensibles.

Dans l'article [La-3], *M. Laroussi et al.* ont pu montrer que l'exposition à un jet de plasma des cellules d'*E. Coli* à l'état planctonique (cellules intestinales chez les mammifères) les a endommagées, à un point tel que l'intégrité de la membrane était largement affectée comme le montre la figure II.3.

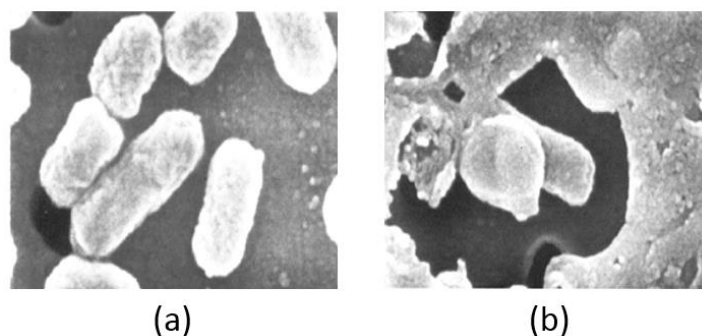


Figure II. 3. Image prise par microscopie à balayage électronique de cellules d'*E. Coli* (a) non traitées et (b) traitées par plasma froid [La-3].

La figure II.4, issue de l'article de *Yousfi et al.* [Yo-2], présente un exemple d'inactivation de la bactérie *E. Coli* à l'état planctonique en utilisant un jet de plasma corona.

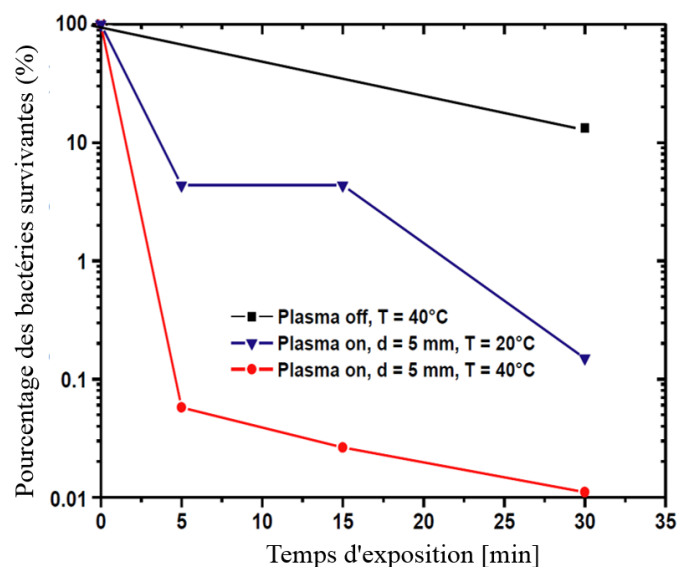


Figure II. 4. Pourcentage des bactéries survivantes en fonction du temps d'exposition pour $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ du substrat du verre et pour une distance entre la pointe du jet de plasma et le film bactérien égale à 5 mm [Yo-2].

Il est observé que l'inactivation bactérienne est renforcée en présence d'un petit échauffement du substrat ($T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ce même jet à également était appliqué sur des biofilms [Ma-3]. La population bactérienne a dans ce cas diminué d'un facteur 100 à 1000 montrant l'effet protecteur de la matrice du biofilm. Un autre article de *N. Abramzon et al.* [Ab-1] a montré que les plasmas froids peuvent détruire des biofilms de la bactérie *Chromobacterium violaceum* qui se trouve naturellement dans l'eau et le sol des régions tropicales et subtropicales du globe.

II.3.2 Traitement par plasma froid à pression atmosphérique des plaies et des ulcères

Dans ce domaine, la raison principale qui retarde ou interdit la cicatrisation des plaies et des ulcères est l'infection provoquée par les micro-organismes normalement traités par des antiseptiques locaux, par des antibiotiques ou par un nettoyage chirurgical. Ces traitements n'arrivent pas toujours à donner des résultats satisfaisants. Le traitement par plasmas froids à pression atmosphérique peut accélérer la guérison des plaies et des ulcères. Quelques effets de traitement par plasmas froids à pression atmosphérique sont présentés ci-dessous :

- *La décontamination des plaies :*

Grâce à la capacité de certains dispositifs à base de plasmas froids, des micro-organismes néfastes pour le corps peuvent être tués sans affecter les cellules saines.

- *L'inactivation et destruction des biofilms bactériens :*

Le biofilm est un groupe de micro-organismes comme les bactéries dans laquelle les cellules se collent les unes aux autres sur une surface. Dans l'article de *M. Vleugels et al.* [VI-1], il a été montré qu'un plasma froid d'hélium et de dioxygène peut inactiver des biofilm de bactéries « *pantoea agglomerans* » que l'on trouve chez les animaux et l'homme dans les plaies, le sang et les urines (c'est une bactérie que l'on peut également trouver à la surface des plantes, des graines, dans le sol et dans l'eau).

- *La réduction des odeurs des plaies :*

La mauvaise odeur des plaies est causée par les bactéries qui résident dans les tissus nécrosés. Il s'agit habituellement de microbes multiples contenant à la fois des

bactéries anaérobies et aérobies. Ce sont en grande partie les bactéries anaérobies qui émettent la putrescine et la cadavérine causant les odeurs nauséabondes. Certaines bactéries aérobies, comme la *Proteus* et la *Klebsiella* peuvent aussi produire des odeurs désagréables. Les traitements par plasmas froids diminuent l'émission de ces odeurs en tuant les bactéries qui les produisent. [Be-1]

II.3.3 La coagulation du sang par plasma froid à pression atmosphérique

La capacité de l'organisme à faire coaguler le sang est essentiel à l'être humain. Le processus de coagulation entraîne la fermeture des blessures afin d'empêcher la perte d'une quantité de sang trop importante.

Les travaux expérimentaux de *Fridman et al.* [Fr-2] montrent que le traitement par plasma froid à pression atmosphérique accélère la coagulation du sang. La figure II.5, issue de l'article, présente deux gouttes de sang prises d'un donneur en bonne santé et placées sur un substrat en acier. La goutte à droite se coagule naturellement pendant 15 min, alors que la goutte à gauche, traitée par un plasma froid à pression atmosphérique pendant 15 s, coagule en moins d'une minute sans aucun dommage tissulaire.

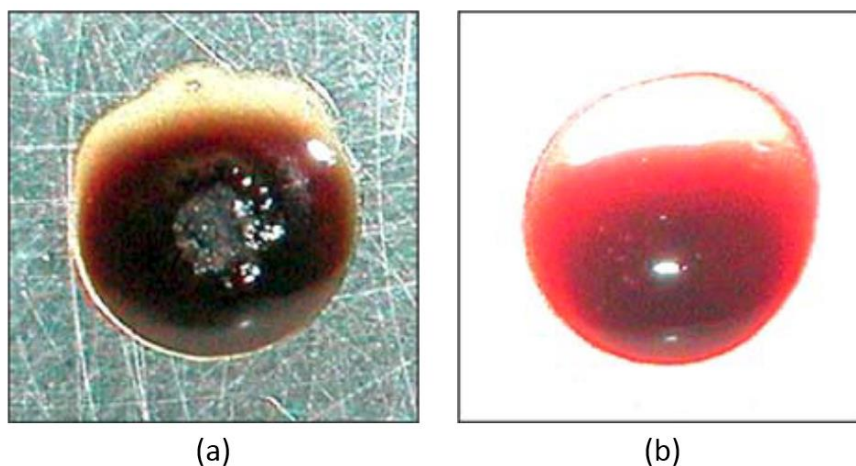


Figure II. 5. Photo de deux gouttes de sang prises 1 min après les avoir placées sur un substrat en acier. La goutte à gauche est traitée par plasma froid à pression atmosphérique pendant 15 s. La goutte à droite n'est pas traitée [Fr-2].

II.3.4 Un exemple de traitement par plasma froid à pression atmosphérique d'un cancer : le cancer mélanome de la peau

Ce type de cancer de la peau apparaît dans les mélanocytes ou cellules pigmentaires qui se trouvent dans l'épiderme. Les mélanocytes normaux sont présents sous forme disséminée sur toute la peau. Ils peuvent également être réunis en petits amas et forment alors des taches pigmentées. On parle de mélanome lorsque ces cellules se transforment en cellules cancéreuses. La tumeur maligne qui en résulte va se présenter comme une tache pigmentée qui grandit ou grossit et change de couleur.

Un autre article de *Fridman et al.* [Fr-3], a montré que les cellules de mélanome, traitées par plasmas froids, présentent immédiatement des signes de nécrose cellulaire. Cependant, les cellules restantes ayant survécu au traitement ne se comportent pas comme les cellules non traitées. La tendance générale observée dans les cellules traitées est qu'elles continuent à mourir plusieurs jours après le traitement.

La figure II.6, présente une observation de groupes de cellules traitées par plasma pendant 5 s et observées pendant une période de 3 jours après le traitement. Un modèle émergent apparaît lorsque le taux de croissance des cellules traitées est altéré et que le nombre de cellules inactivées augmente considérablement.

La figure II.7, montre le pourcentage de cellules inactivées (mortes) parmi les cellules non-traitées et traitées par plasmas froids pendant 5 s. Ainsi, il a été observé qu'un traitement par plasma de 5 s n'inactive pas les cellules immédiatement. Cependant, la croissance cellulaire ralentit considérablement et le nombre de cellules mortes augmente 24 h après le traitement, ce qui indique une mort cellulaire longue [Fr-3]. Il a été montré que la mort cellulaire se fait par apoptose.

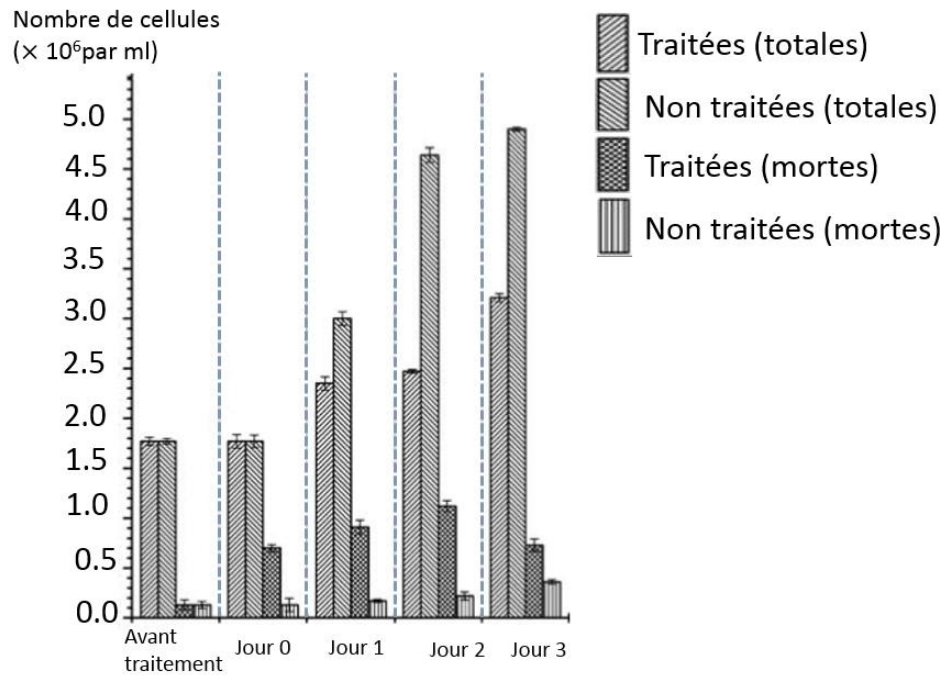


Figure II. 6. Résultats de l'observation des cellules traitées par plasma froid pendant 5 s et non traitées dans une période de trois jours [Fr-3].

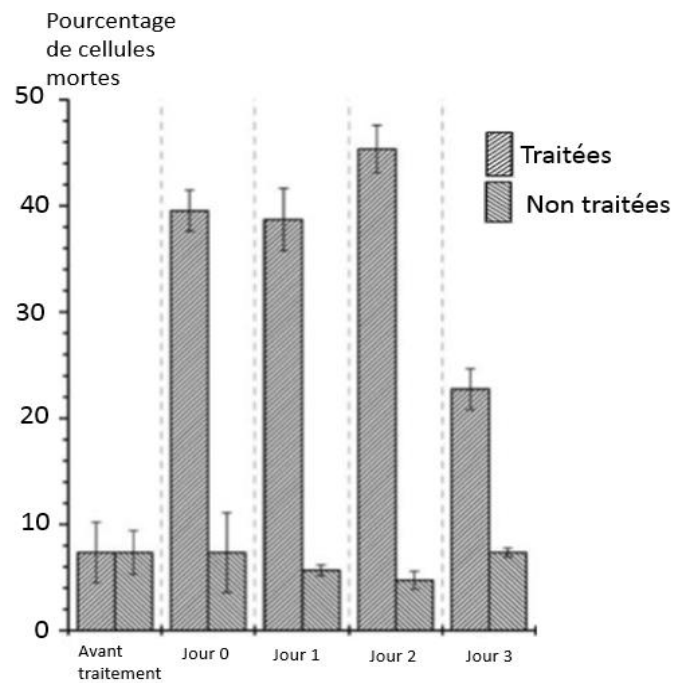


Figure II. 7. Résultats de l'observation des cellules traitées et non traitées pendant une période de 3 jours [Fr-3].

II.3.5 Activation d'un milieu par plasma pour le traitement du cancer

L'application directe d'un jet de plasma sur la peau est possible mais devient difficile lorsqu'il s'agit de traiter des tumeurs présentes sur d'autres organes internes par exemple. Dans ce cas, il est possible d'activer un milieu par plasma puis d'injecter ce milieu activé directement dans la zone cancéreuse à traiter. Le milieu activé porte le nom de PAM pour Plasma Activated Medium. La figure II.8 issue de l'article [Ju-1] montre un bilan des étapes d'inactivation de cellules cancéreuses du colon regroupées sous forme de sphéroïdes lors d'une étude in-vitro.

On utilise ici un jet de plasma d'hélium pour activer le milieu durant 120 s puis on place dans le PAM un sphéroïde d'environ 400 μm de diamètre modélisant une tumeur cancéreuse du colon. Au bout d'environ $\frac{1}{2}$ h, on observe une diminution de la production de l'adénosine triphosphate (ATP) dans les cellules (nucléotide indispensable dans la biochimie du vivant) suivie au bout de 4 h de dommages à l'ADN puis d'un dysfonctionnement des mitochondries dans les cellules avec l'apparition au bout de 6 h de morts cellulaires par apoptose et nécrose. Cette cascade d'événements conduit in fine à un détachement des cellules sur le bord du sphéroïde et donc à une diminution de son volume.

Globalement, les sphéroïdes en contact avec le PAM croissent moins vite et perdent de leur volume. Ces effets peuvent être augmentés en remplaçant le PAM tous les 2 jours par exemple, en cumulant plusieurs traitements (électroporation + PAM, rayonnements ionisants + PAM, etc.). Récemment, des études publiées en in vivo sur souris ont montré l'intérêt des PAM dans le traitement de cellules cancéreuses du pancréas [Ha-2].

L'étude bibliographique montre que beaucoup de dispositifs de JPHEPA utilisent l'hélium comme gaz vecteur. Cette thèse se focalise donc sur ces dispositifs et plus particulièrement sur leur modélisation. Ainsi, dans la section suivante, nous allons nous concentrer sur l'état de l'art de la compréhension des phénomènes physico-chimiques au sein de ces jets et leurs principales caractéristiques.

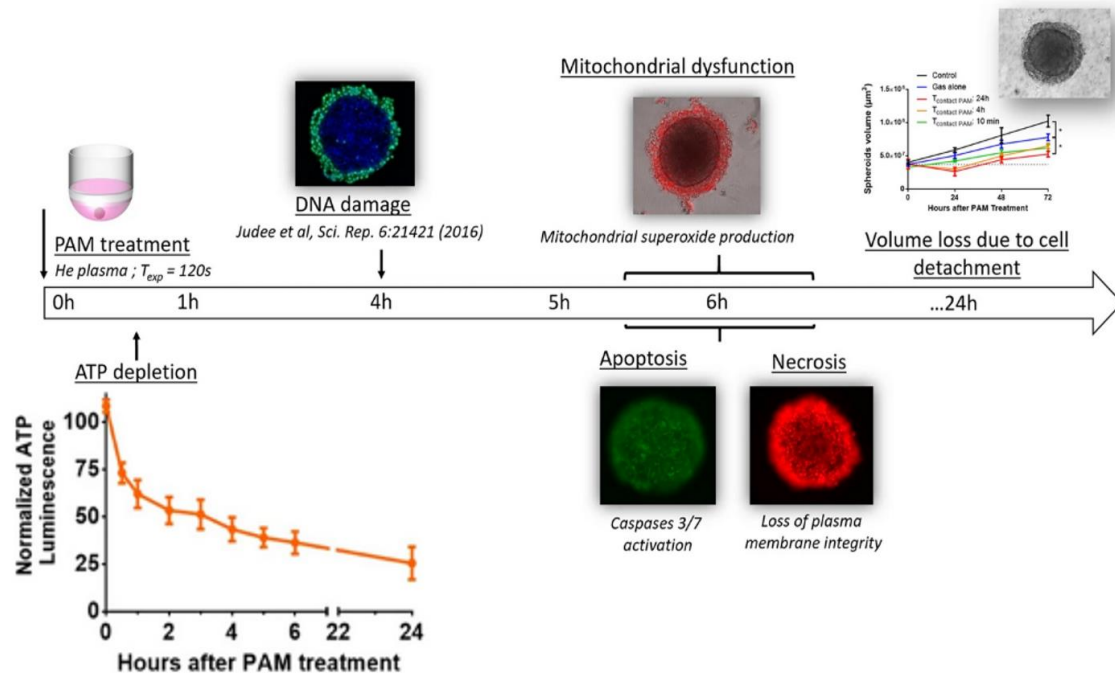


Figure II. 8 Résumé de la cascade d'évènements conduisant à la mort cellulaire et à la réduction du volume d'un sphéroïde de cellule cancéreuse du colon baignant dans un milieu activé par plasma (PAM) [Ju-1].

II.4 Caractéristiques physiques et propriétés des JPHEPA utilisant l'hélium comme gaz vecteur

Dans la section précédente, on a présenté les plasmas et leurs utilités dans le domaine biomédical. Dans la suite, des observations expérimentales et de simulation du jet de plasma seront décrites afin de mieux comprendre leurs propriétés physiques et chimiques lors de leur formation et leur propagation avant d'atteindre la zone à traiter.

II.4.1 Les ondes d'ionisation

L'aspect continu du jet de plasma d'hélium observé à l'œil nu (voir la figure II.2) correspond en fait à une succession rapide d'ondes d'ionisation qui propagent des électrons énergétiques ce qui a été montré par différentes expériences en réalisant des imageries rapides (ICCD) du jet de plasma le long de sa direction de propagation [Lu-1], [Lu-2], [Yo-1], [Sa-1], [Sh-1], [Ja-1]. Ces ondes d'ionisation ont parfois été nommées « balles de plasma » [Lu-2], [Bo-1].

La figure II.9, issue de l'article [Yo-1], montre un JPHEPA dans l'hélium. Deux électrodes annulaires sont scotchées autour d'un tube de quartz et un flux d'hélium passe dans le tube de gauche à droite avant de sortir à l'air libre. La photo montre la décharge électrique entre les deux électrodes et le jet qui s'étend dans l'air libre après la sortie du tube à droite de la photo.

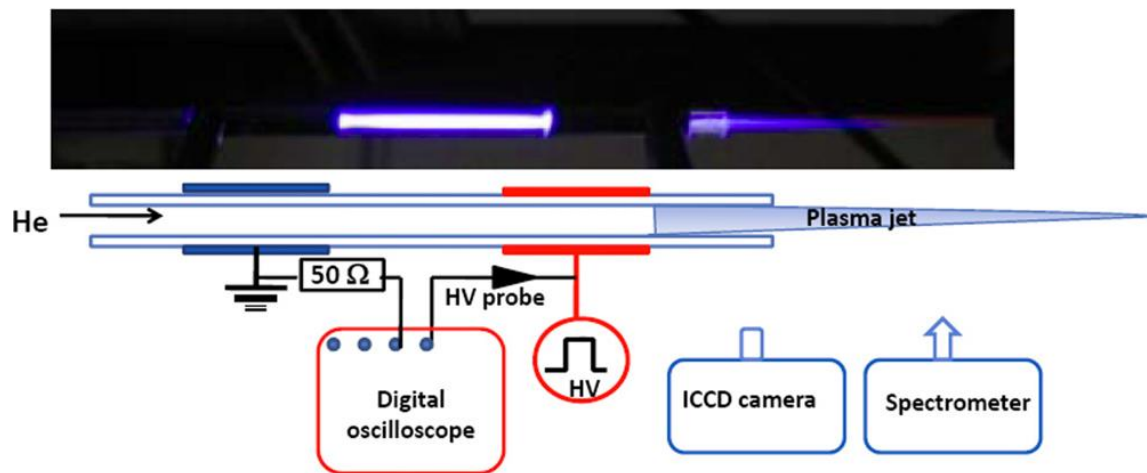


Figure II. 9. JPHEPA dans l'hélium et schéma du dispositif expérimental [Yo-1].

La figure II.10 montre le courant enregistré au cours de l'évolution temporelle de l'impulsion de tension (amplitude 5 kV, 500 ns de largeur et environ 80 ns de temps de montée ou de descente). En couplant ces mesures avec les images rapides (ICCD) du jet de plasma, montré sur la figure II.11 issue du même article, on remarque que deux ondes d'ionisation sont générées le long de l'axe du tube de quartz pour chaque impulsion de tension :

- La première onde d'ionisation apparaît au cours du temps de montée de l'impulsion de tension et se propage sur une distance longue à l'extérieur du tube (entre 80 ns et 580 ns).
- La seconde onde d'ionisation (plus lumineuse) présente une extension radiale plus grande et est formée pendant le temps de descente de l'impulsion (à partir de 600 ns) dans un mélange pré-ionisé par le passage de la première onde.

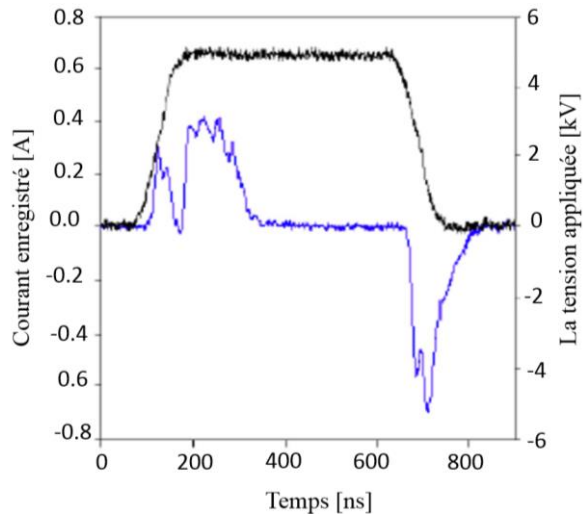


Figure II. 10. La tension appliquée (courbe noire) et le courant enregistré (courbe bleue) lors de la propagation de l'onde d'ionisation [Yo-1].

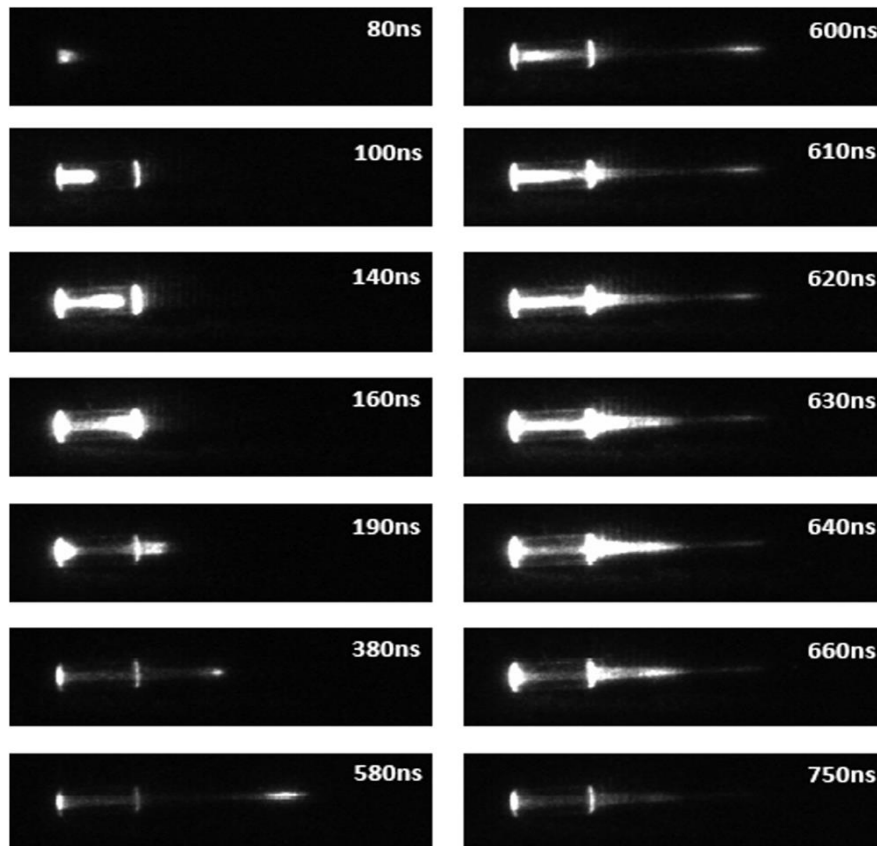


Figure II. 11. Les photos ICCD prises afin de souligner la forme discrète du jet de plasma déjà présentés dans la littérature comme une succession des d'ondes d'ionisation [Yo-1].

Ces ondes d'ionisation propagent de façon périodique (à la fréquence des impulsions de tension) des électrons énergétiques qui excitent le milieu pour former des radicaux chimiques et des espèces excités de longue durée de vie.

II.4.2 Aspect annulaire des ondes d'ionisation

Afin d'obtenir les caractéristiques précises de la structure des ondes d'ionisation, une caméra (ICCD) a été placée en face du jet de plasma. Une étude a été réalisée par *R. J. Leiweke et al.* [Le-1] avec de l'hélium pur choisi comme gaz d'écoulement. Des impulsions unipolaires de haute tension de 12 kV ont été utilisées à une fréquence de répétition de 5 kHz. Les résultats montrent que la décharge est initiée à l'intérieur du tube de verre avec une morphologie annulaire, comme la montre la figure II.12 en $z = -2$ mm (la sortie du tube est en $z = 0$ mm).

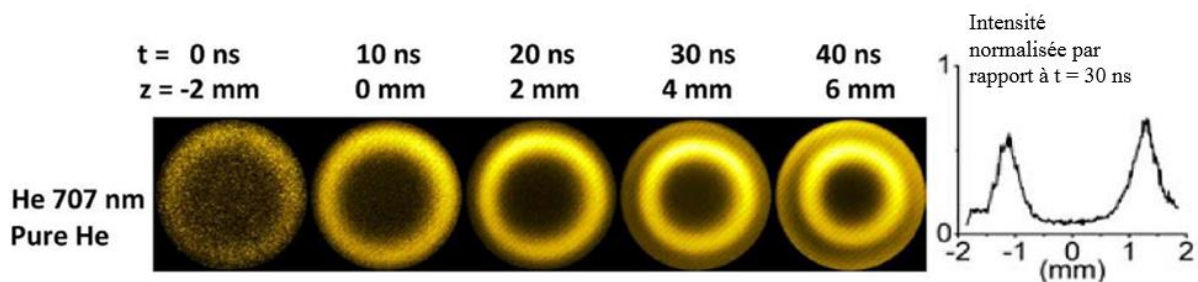


Figure II. 12. Les séquences d'image ICCD (intensité normalisée par rapport à $t = 30$ ns [Le-1]).

À l'intérieur du tube, la morphologie de la décharge semble être déterminée par les conditions limites du diélectrique caractéristique d'une décharge de surface. En dehors du tube ($t \geq 10$ ns), la décharge continue de se propager comme un anneau avec un rayon qui diminue progressivement en s'éloignant de la sortie. Cet aspect annulaire représente l'émission des espèces excitées présentes dans le jet de plasma comme par exemple la molécule N_2 excitée [Ja-2]. Dans l'étude faite par *J. Jarrige et al.* [Ja-2], les profils radiaux de N_2 (second système positif) ont été présentés à différentes positions axiales.

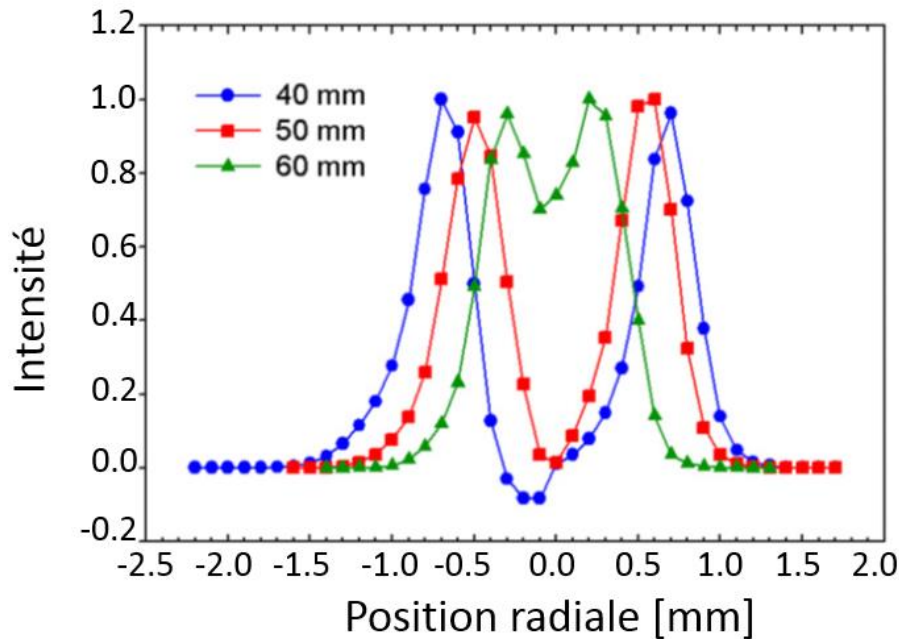


Figure II. 13. Profil radial de l'intensité maximale de l'azote moléculaire SPS à 40 mm de la sortie du tube (bleu), 50 mm (rouge) et 60 mm (vert) (l'amplitude de la haute tension est de 8 kV) [Ja-2].

La figure II.13 montre qu'à 40 mm et 50 mm de la sortie du tube, les pics d'émission sont décalés radialement par rapport à l'axe du jet, ce qui indique un profil d'émission en forme d'anneau. Par contre, à 60 mm de la sortie du tube, l'émission du centre augmente (les deux pics se rapprochent de l'axe de jet) ce qui indique une contraction du jet. On constate qu'en s'éloignant de la sortie de tube, l'aspect annulaire tend vers un disque plein.

Ces informations indiquent très clairement que l'onde d'ionisation est guidée par l'interface air-hélium à la sortie du tube.

Dans un premier temps, l'ionisation Penning (ionisation d'une molécule d'air à partir d'un état excité de l'hélium) a été considérée comme potentiellement responsable de la structure annulaire des ondes. L'article [Na-1] explique la structure en anneau des jets de plasma d'hélium à travers la simulation d'un jet d'hélium à pression atmosphérique injecté dans l'air en utilisant un modèle de streamer à deux dimensions (2D) et en supposant qu'il existe une frontière nette entre l'hélium (à l'intérieur du jet) et l'air (à l'extérieur du jet). Cette simulation

confirme que l'effet Penning n'est pas responsable de l'aspect annulaire mais le renforce. La figure II.14, issue de l'article [Na-1], présente la distribution radiale de la densité des électrons à des différentes positions par rapport à la sortie du tube.

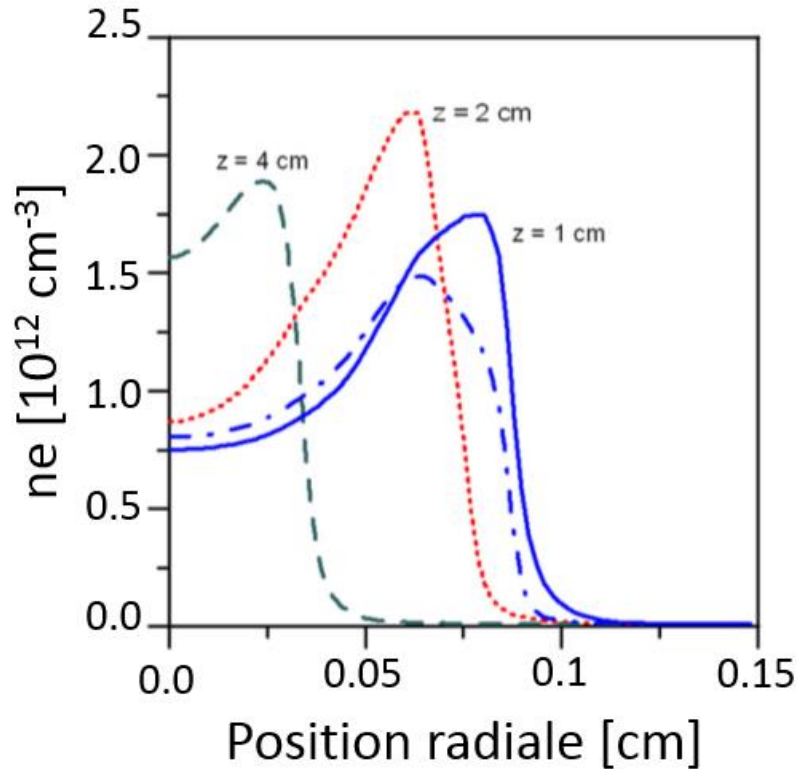


Figure II. 14. Distribution radiale de la densité des électrons à différentes positions axiales. Les traits en pointillés à $z = 1$ cm de la sortie de tube montrent les résultats sans tenir compte de l'effet Penning et les traits pleins en tenant compte de l'effet Penning [Na-1]

La figure II.14 montre que sans l'effet Penning le pic de densité électronique est décalé de l'axe donc l'aspect annulaire est observé. En tenant compte de l'effet Penning, la valeur maximale de la densité électronique est plus grande que celle sans effet Penning. Donc ce processus n'est pas la seule raison de l'apparition de l'aspect annulaire du jet de plasma. L'efficacité d'ionisation des atomes et des molécules par impact direct avec les électrons reste donc le processus dominant. Cependant, cette efficacité varie avec la proportion d'hélium-air et diminue dès que le mélange comprend trop d'air. Des études expérimentales ont également été réalisées qui confirment cette analyse ([Wu-1], [Lu-3], [Ni-1], [Ch-1], [Ch-2]).

II.4.3. Vitesse des ondes d'ionisation

Dans les articles [Ja-2], [Sh-2], la vitesse des ondes d'ionisation a été calculée à l'aide de la position de l'onde d'ionisation sur les images (ICCD). La vitesse du gaz d'hélium à l'entrée du tube est de 15 m.s^{-1} . La figure II.15 présente le profil de la variation de la vitesse d'une onde d'ionisation en fonction de sa position par rapport à la cathode (placée en $z = 10 \text{ mm}$) pour une tension appliquée de 8 kV . Différentes phases de propagation peuvent être identifiées sur la courbe de vitesse comme le montre la figure II.15.

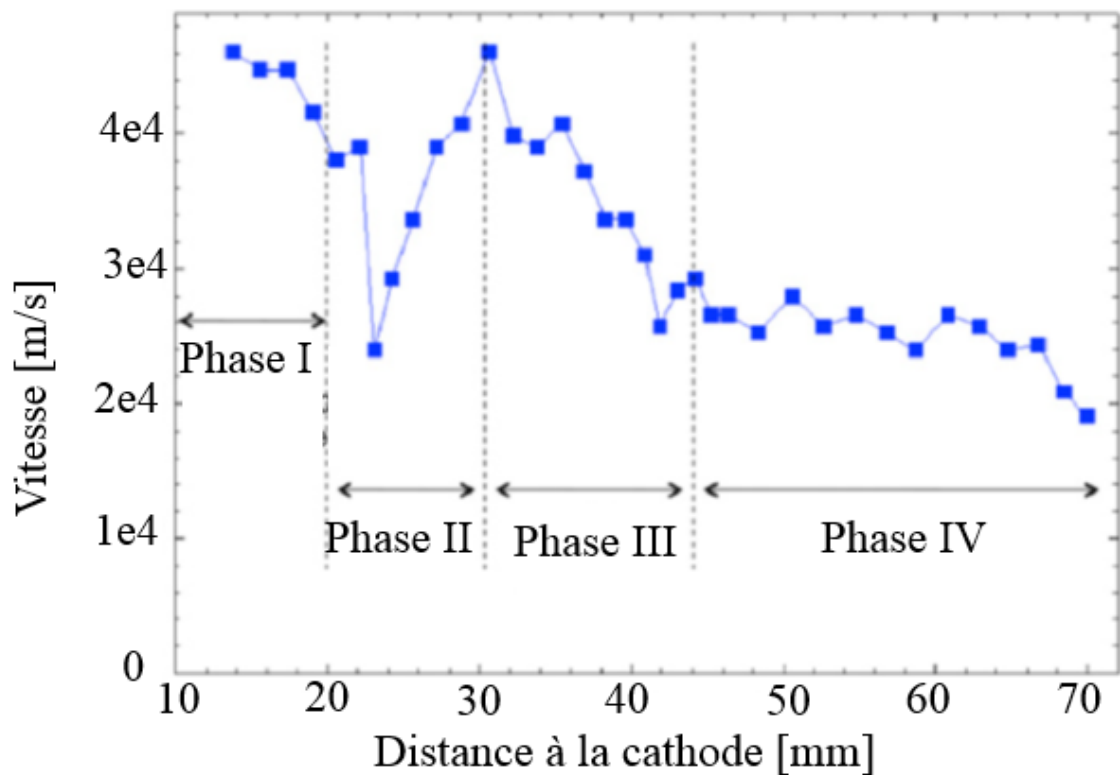


Figure II. 15. Evolution de la vitesse des ondes d'ionisation par rapport à la cathode placée en $z = 10 \text{ mm}$. L'amplitude de la haute tension pulsée est de 8 kV [Ja-2].

Phase I: La vitesse de l'onde, près de la cathode, est d'environ 45 km.s^{-1} . Lorsque l'onde se propage dans le tube, sa vitesse diminue de façon constante. Cela devrait être dû à la perte d'énergie de l'onde ionisante pendant la propagation le long de la surface du tube.

Phase II : À quelques millimètres en aval de la sortie du tube, l'onde décélère brusquement lorsque le jet entre en contact avec l'air ambiant, puis sa vitesse ré-augmente pour atteindre une valeur proche de la vitesse initiale. Cela indique un changement majeur dans le mécanisme de propagation, probablement en raison d'une modification du taux d'ionisation et de la vitesse des électrons à l'avant de l'onde ionisante. En effet, les propriétés des électrons dans les mélanges hélium-air diffèrent sensiblement de celles dans l'hélium pur.

Phase III : Après quelques millimètres (de 30 à 40 mm), la vitesse de l'onde commence à diminuer.

Phase IV : Au dernier stade de propagation, la vitesse de l'onde reste presque constante, autour de 25 km.s^{-1} .

Ces mesures permettent de donner un ordre de grandeur de la vitesse des ondes d'ionisation qui est de l'ordre de 10^5 m.s^{-1} . Cette vitesse est influencée par le mélange hélium-air et est dans tous les cas très supérieure à la vitesse d'écoulement de l'hélium (quelques m.s^{-1}). L'écoulement gazeux et sa composition peuvent donc être considérés comme statique sur l'échelle de temps de la propagation des ondes d'ionisation.

II.4.4. Influences des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques du jet de plasma

Influence de la vitesse de l'écoulement de l'hélium entrant dans le tube diélectrique

L'étude, réalisée par E. Karakas et al. [Ka-1], a montré que la vitesse d'écoulement de l'hélium traversant les électrodes influe sur la longueur et l'homogénéité du jet de plasma. Les expériences ont été réalisées dans un environnement de laboratoire avec une humidité relative de 40% et une température ambiante de 23°C . La tension appliquée aux électrodes est de 6 kV, la largeur d'impulsion est de $1 \mu\text{s}$ et le taux de répétition est de 5 kHz. Pour chaque débit d'hélium, les mesures sont répétées 20 fois pour obtenir une longueur moyenne du jet de plasma. La figure II.16 montre la variation de la longueur du jet de plasma en fonction de la vitesse d'écoulement de l'hélium à l'entrée du tube.

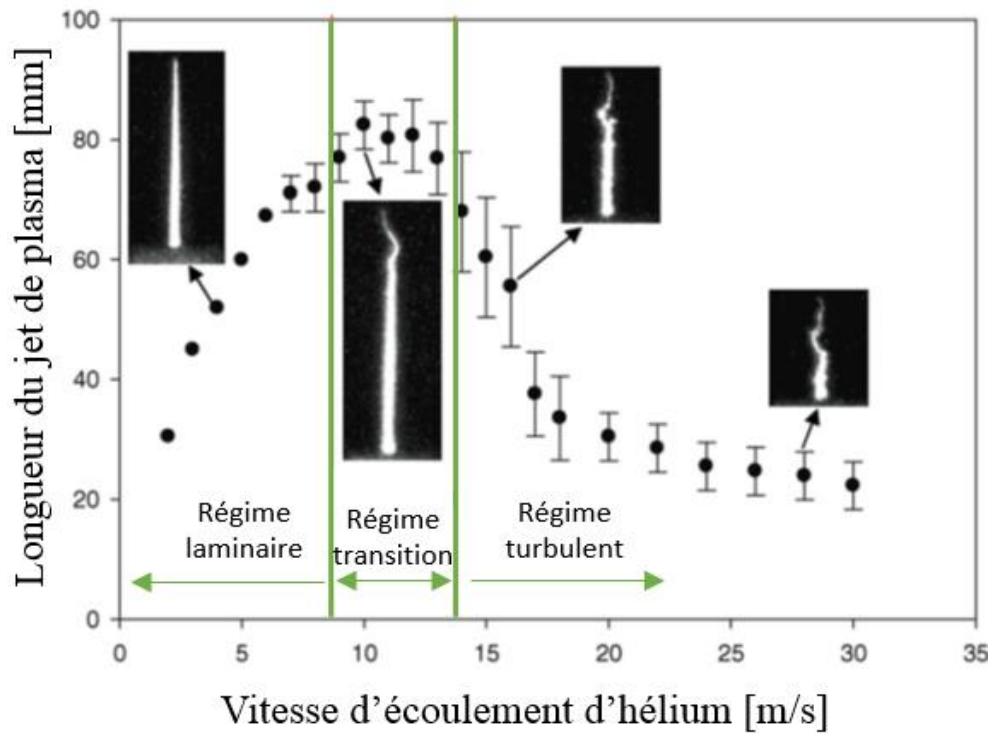


Figure II. 16. Longueur du jet de plasma en fonction de la vitesse d'écoulement d'hélium dans le tube diélectrique. Les régimes de débit sont déterminés par des observations expérimentales utilisant une caméra (ICCD) [Ka-1].

Trois régimes d'écoulement sont présentés sur la figure : Le régime laminaire, le régime transition et le régime turbulent. Ils sont déterminés par des observations expérimentales utilisant des photographies de caméra ICCD. La longueur maximale du jet est obtenue dans le régime transitoire. Mais, le régime laminaire montre une meilleure stabilité par rapport aux autres régimes, ce qui est nécessaire dans les applications biomédicales. En plus, dans ce régime, une augmentation du débit d'hélium entraîne une augmentation directe de la longueur du jet de plasma. Cependant, à des vitesses plus élevées, le flux d'hélium connaît des turbulences [Ka-1].

Il a été montré dans l'étude faite par N. Mericam et al. [Me-1], que pour obtenir une plus grande longueur de propagation, la valeur du débit de gaz doit être proche d'une valeur seuil (7 L.min^{-1} dans l'étude réalisée). À des valeurs de débit plus élevées, la propagation devient instable, puis commence à diminuer en raison de la turbulence de l'écoulement, comme le montre la figure II.17.

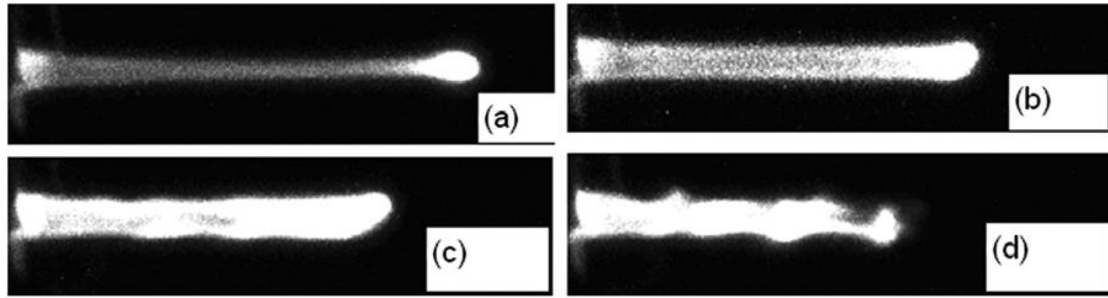


Figure II. 17. Forme de la propagation d'un jet de plasma pour différents débits : (a) 6.6 L.min⁻¹, (b) 8.8 L.min⁻¹, (c) 11 L.min⁻¹ et (d) 13.2 L.min⁻¹. La tension appliquée est $V = 5$ kV [Me-1].

Influence de l'amplitude de la tension pulsée appliquée aux électrodes

Pour un débit constant d'hélium, l'amplitude de la haute tension pulsée appliquée aux électrodes est également un paramètre affectant la longueur du jet de plasma. Les études [Ka-1], [Ta-1], [Ch-4], présentent les influences de l'amplitude de la haute tension pulsée sur la longueur du jet de plasma et sur la fraction molaire de l'hélium. Ceci est visible sur la figure II.18.

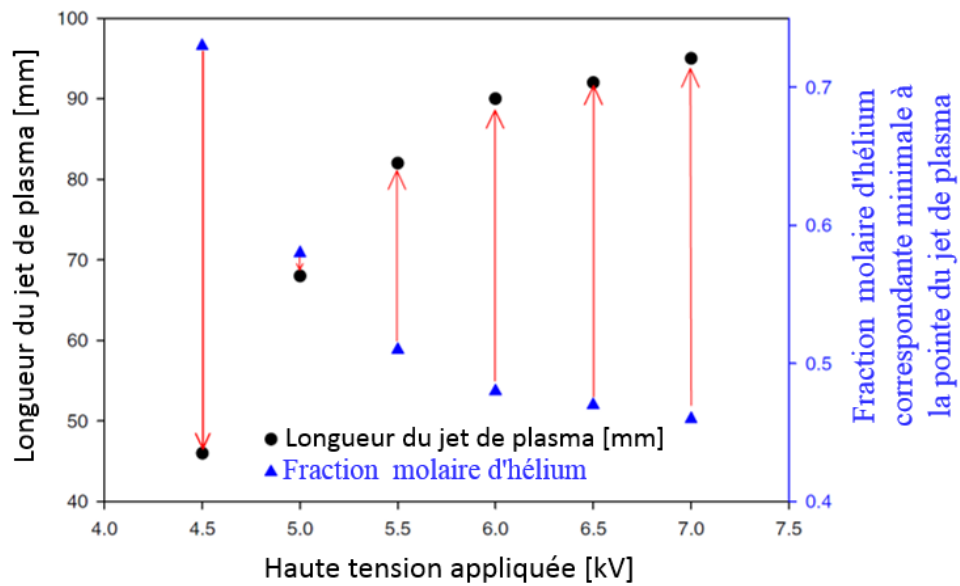


Figure II. 18. La longueur du jet de plasma et la fraction molaire d'hélium correspondante minimale à la pointe du jet de plasma en fonction de la haute tension appliquée pour un débit d'hélium constant de 8 m.s⁻¹, une largeur d'impulsion de 1 μ s et une fréquence de répétition de 5 kHz. [Ka-1]

Cette figure représente l'effet de la haute tension sur la fraction molaire d'hélium en bout de jet pour une vitesse d'écoulement constante de 8 m.s^{-1} , une largeur d'impulsion de tension de $1 \mu\text{s}$ et un taux de répétition de 5 kHz . Selon cette figure, une augmentation de la haute tension conduit à une fraction molaire d'hélium minimale plus petite pour maintenir la propagation du jet. Ce dernier se propagera donc sur une distance plus longue. En d'autres termes, plus la haute tension augmente, plus l'énergie transférée dans le canal d'ionisation est importante rendant possible un jet de plasma plus long malgré une fraction molaire d'hélium plus petite.

Dans l'étude de *N. Mericam et al.* [Me-1], la figure II.19 présente la variation de la longueur du jet de plasma en fonction de la haute tension appliquée pour différents débits gazeux d'hélium.

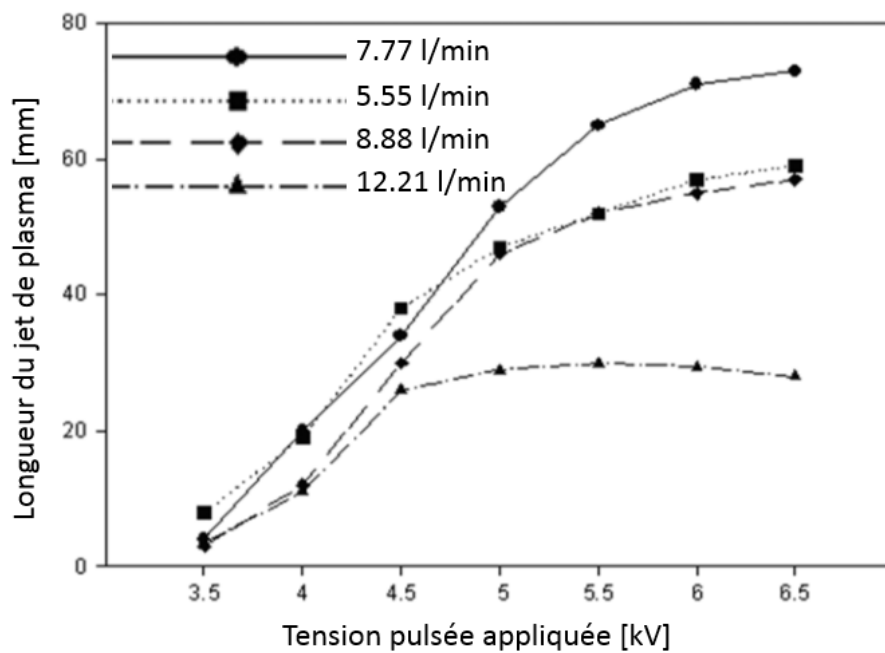


Figure II. 19. La variation de la longueur du jet de plasma en fonction de l'amplitude de la tension pulsée appliquée aux électrodes pour différents débits d'hélium.
La largeur d'impulsion de la tension est de 800 ns [Me-1].

On voit sur cette figure que la longueur du jet augmente avec la tension pulsée appliquée, mais cette longueur atteint une valeur de saturation à partir d'une tension dépendante du débit d'écoulement d'hélium. D'après cette figure, on déduit que :

- Pour des valeurs de débit d'écoulement d'hélium appartenant au régime laminaire, la valeur de la tension de saturation augmente avec le débit.
- En passant au débit appartenant au régime turbulent, la longueur du jet chute et la valeur de débit d'écoulement sera petite. Par exemple, pour un débit de 12.21 L.min^{-1} qui appartient au régime turbulent, la valeur de tension de saturation est petite (4.5 kV) ainsi que la longueur du jet de plasma (27 mm).

Un autre paramètre sur lequel la haute tension appliquée influe est la vitesse moyenne des ondes d'ionisation [Me-1]. Cela est visible sur les courbes de la figure II.20 issues du même article.

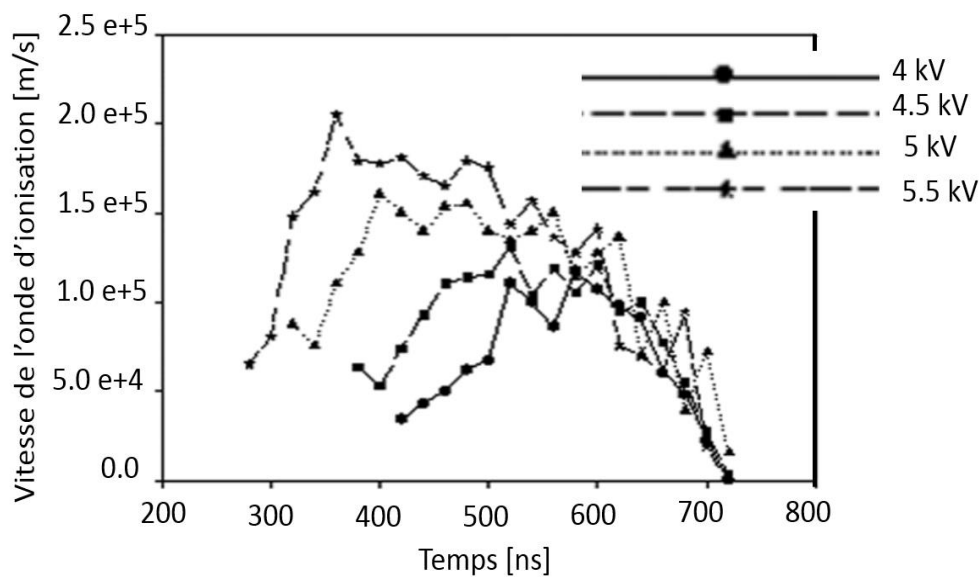


Figure II. 20. Variation de la vitesse de l'onde d'ionisation en fonction du temps pour différentes amplitudes de la tension appliquée. Le débit de l'hélium est fixé à 7 L.min^{-1} et la largeur d'impulsion est de 500 ns [Me-1].

Cette figure montre que lorsque la tension augmente, la vitesse moyenne des ondes d'ionisation augmente également. La forme de la courbe reste la même, mais la vitesse maximale est atteinte plus tôt pour des tensions plus élevées. De plus, lorsque la tension augmente, la formation du jet se produit plus tôt, le temps d'extinction du jet restant inchangé (autour de 700 ns dans ce cas).

Le diamètre des jets de plasma est un paramètre fondamental pour les applications industrielles et biomédicales. Comme la montre la figure II.21, le diamètre des ondes d'ionisation peut augmenter significativement avec la tension appliquée [Ja-2].

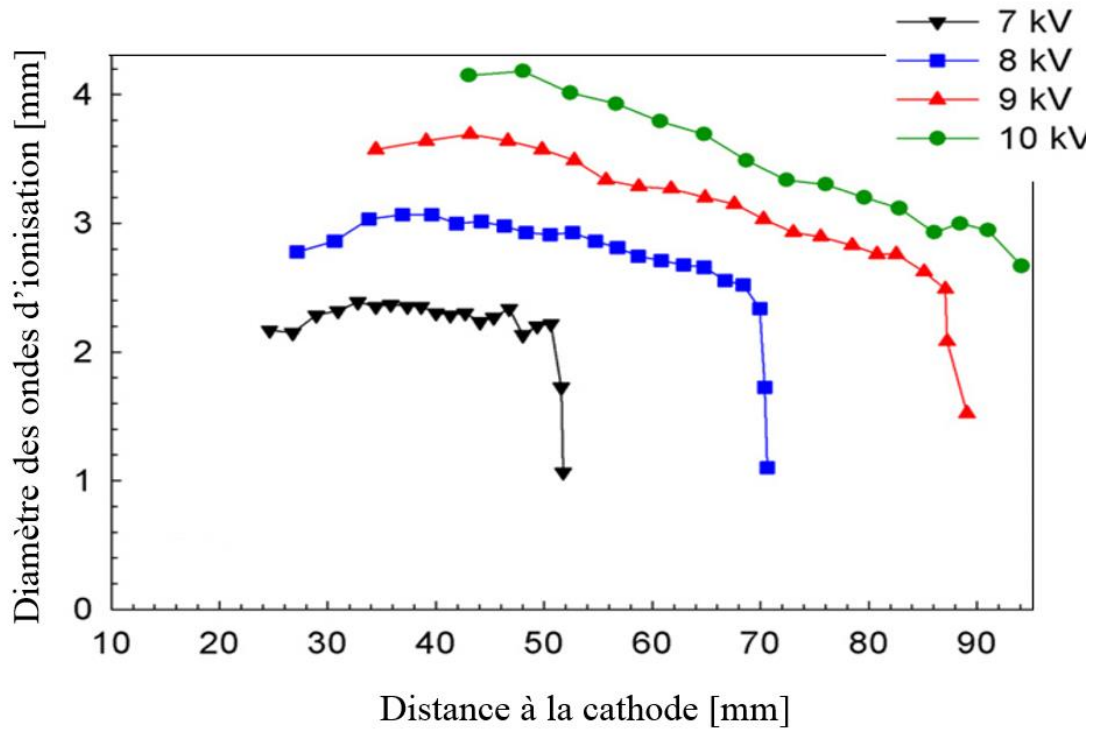


Figure II. 21. Variation du diamètre des ondes d'ionisation en fonction de la distance à la cathode pour différent amplitudes de la haute tension pulsée appliquée [Ja-2].

A 40 mm de la cathode, les diamètres de l'onde d'ionisation à 7 kV, 8 kV et 10 kV sont respectivement de 2.3 mm, 3.1 mm et 4.1 mm. En outre, la taille de l'onde d'ionisation n'est pas constante pendant la propagation : elle tend à augmenter lorsque le jet entre en contact avec l'air, puis le diamètre du front ionisant diminue à mesure qu'il s'éloigne de la sortie du tube ce qui est conforme à la forme conique du jet. À la fin de la pulsation de la haute tension, lorsque la propagation s'arrête, le diamètre de l'onde d'ionisation diminue considérablement [Ja-2].

Bien que les dispositifs expérimentaux ne soient pas totalement identiques, il ressort toutefois que l'amplitude de la haute tension influe sur la vitesse des ondes d'ionisation, leur diamètre à la sortie du tube et la longueur du jet.

Influence de la largeur temporelle de la pulse de haute tension appliquée aux électrodes

Un autre paramètre très important influençant la longueur du jet de plasma est la largeur d'impulsion de la tension appliquée [Me-1]. Une augmentation de la largeur de l'impulsion entraîne une augmentation de la longueur du jet de plasma comme on le voit à la figure II.22.

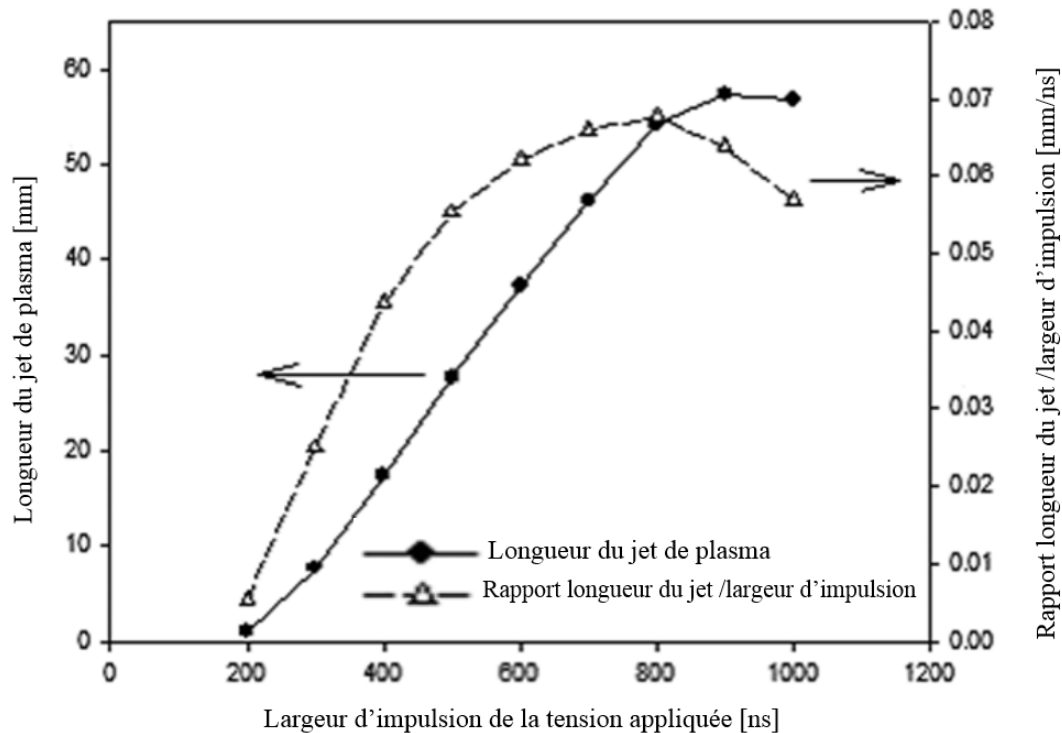


Figure II. 22. Variation de la longueur du jet et le rapport longueur du jet /largeur d'impulsion en fonction de la largeur d'impulsion de la tension appliquée [Me-1].

La longueur maximale est atteinte pour une largeur d'impulsion de 900 ns, puis la longueur diminue légèrement avec des impulsions plus longues. Entre 200 et 800 ns, l'augmentation de la longueur du jet est quasi linéaire, ce qui signifie que la longueur et l'énergie déposée dans le jet sont directement liées. Le rapport entre la longueur du jet et la largeur d'impulsion indique que la meilleure efficacité est atteinte pour une largeur d'impulsion de 800 ns [Me-1].

Influence de la fréquence de répétition des impulsions de tension

L'étude faite par Q. Xiong *et al.* [Xi-1] a montré que la fréquence de répétition des impulsions de tension a peu d'effet sur le jet de plasma dans la gamme de fréquence de 1 kHz à 10 kHz. La figure II.23, issue de l'article, présente la variation de l'intensité d'émission des espèces N_2 (337.1 nm), N_2^+ (391.4 nm), He (706.5 nm) et O (777.3 nm) en fonction de temps.

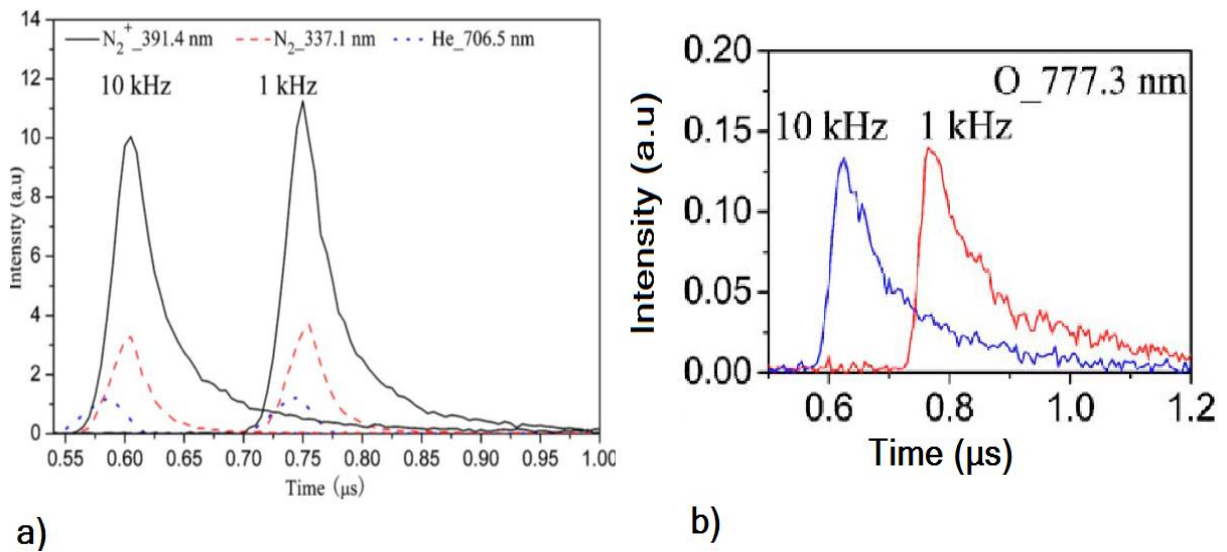


Figure II. 23. Evolution temporelle des intensités d'émission à 1kHz et 10 kHz a) de N_2 337.1 nm (traits pleins), N_2^+ 391.4nm (tirets), He 706.5 nm (pointillé) et b) de O 777.3 nm en fonction de temps (traits pleins) [Xi-1].

D'après la figure II.23, on constate que la fréquence des impulsions n'affecte pas significativement les intensités d'émission. D'autre part, il est intéressant de noter que l'émission des quatre espèces apparaît beaucoup plus tôt pour les fréquences plus élevées.

Influence de la durée du temps de montée

Dans l'étude fait par S. Wu *et al.* [Wu-2], l'influence de la durée du temps de montée est montrée expérimentalement. La figure II.24 montre des photos de la propagation du jet de plasma pour différentes durées du temps de montée.

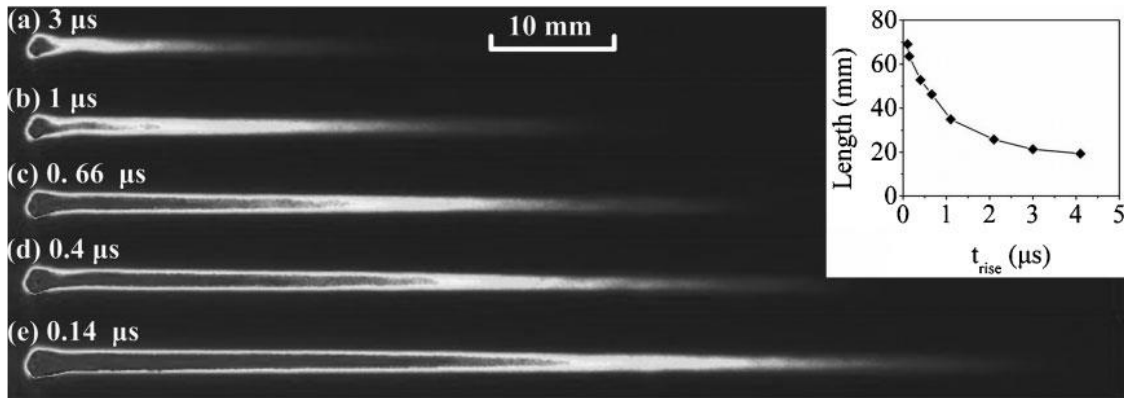


Figure II. 24. Photos de la propagation de jet de plasmas pour différentes durées du temps de montée [Wu-2].

La figure II.24 montre que la longueur du jet plasma augmente considérablement avec la réduction du temps de montée des impulsions. Elle est inférieure à 20 mm pour un temps de montée de 3 μs et augmente à 70 mm lorsque le temps de montée de l'impulsion est réduit à 140 ns. Cette observation indique que le temps de montée de l'impulsion a un effet significatif sur les caractéristiques du plasma [Wu-2].

Influence de l'application d'un champ électrique extérieure

L'application d'un champ électrique externe affecte la dynamique du jet plasma. La figure II.25 montre un graphique du profil de vitesse de l'onde d'ionisation pour différentes amplitudes d'une tension continue appliquée à l'extérieur entre deux plaques parallèles au jet. Le champ électrique E est donc orthogonal à l'axe du jet [Me-1]. On constate que, plus on augmente la tension continue appliquée sur les électrodes extérieures, plus la vitesse moyenne diminue et le temps de première détection du jet augmente. En outre, il a été observé que la longueur totale du jet diminue [Me-1]. Un résultat intéressant de cette expérience est le fait qu'on observe que le jet est dévié dans la direction opposée du champ (vers la tension positive). L'interprétation donnée est que la charge globale présente dans l'onde d'ionisation est négative. Ces charges négatives provenant des électrons et des ions chargés négativement comme O_2^- . Ceci est illustré sur la figure II.26.

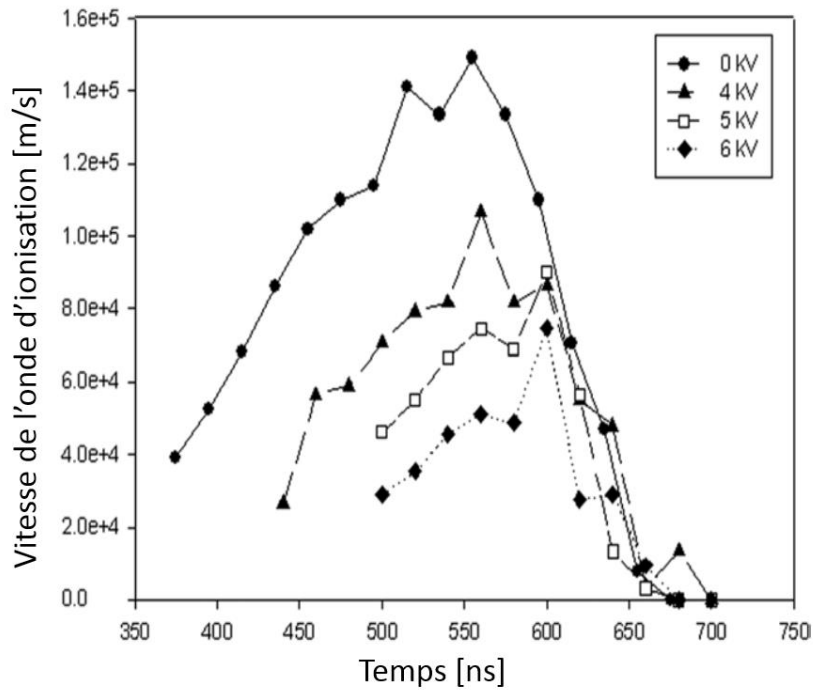


Figure II. 25. Profil de vitesse du jet pour différentes tensions continues appliquées à l'extérieur. Les tensions continues sont appliquées pour établir un champ électrique continu perpendiculaire à l'axe du jet. La largeur d'impulsion est de 500 ns [Me-1].

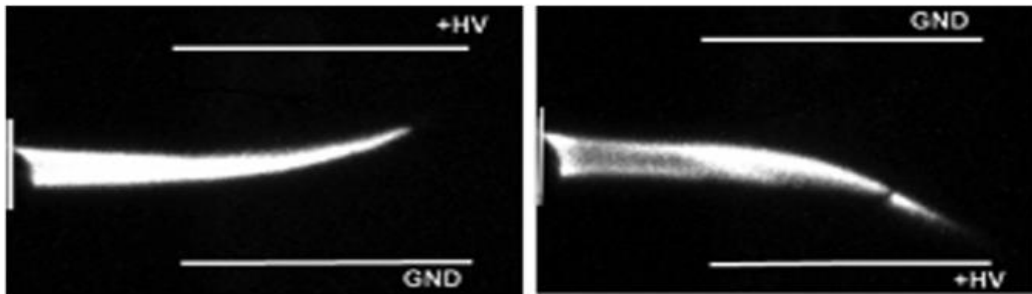


Figure II. 26. Images montrant le jet de plasma dévié vers le côté positif d'une tension continue appliquée à l'extérieur [Me-1].

Influence de la présence d'impuretés dans le mélange

L'article de Murakami *et al.* [Mu-1] présente un modèle 0D (étude temporelle uniquement) de cinétique chimique qui simule la réactivité induite par les ondes d'ionisation lors de leur propagation dans l'air humide. Le code développé permet la modélisation des mélanges hélium-air humide avec des phases d'ionisation périodiques correspondant aux passages

répétitifs des ondes d'ionisation en résolvant un système d'équations différentielles du 1^{er} ordre fortement couplées (il prend en compte 59 espèces réagissant selon 461 réactions). Une étude paramétrique a été réalisée en faisant varier le taux des impuretés dans un mélange He-0.5% de O₂. Les entrées du modèle sont la température des électrons et la fréquence de passage des ondes d'ionisation. La composition initiale du gaz contient les espèces neutres He, O₂, N₂ et H₂O. La figure II.27 montre durant 5 ms l'évolution des densités des espèces neutres et chargées produites dans un mélange d'hélium avec 0.5% d'oxygène en absence d'humidité pour (a) des espèces oxygénées biologiquement pertinentes, les électrons et le métastable He*, (b) des ions positifs de l'oxygène et (c) des ions négatifs de l'oxygène.

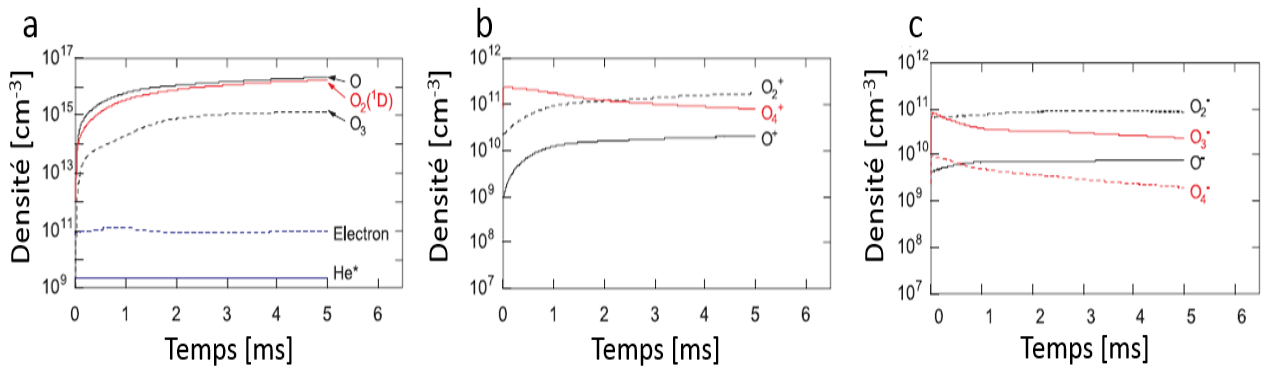


Figure II. 27. Evolution temporelle de la densité de différentes espèces calculées par le modèle global en absence d'air et d'humidité ; (a) espèces réactives, He métastables et électrons, (b) ions positifs et (c) ions négatifs [Mu-1].

Une comparaison de la concentration des 59 espèces à 5ms montre que parmi les espèces produites, les espèces neutres réactives O, O(¹D) et O₃ sont de loin les plus dominantes avec des densités comprises entre 10¹⁴ et 10¹⁶ cm⁻³. L'ion O₂⁺ est l'espèce dominante chargée positivement avec une densité d'environ 2.10¹¹ cm⁻³ tandis que l'ion O₂⁻ est l'espèce dominante chargée négativement avec une densité d'environ 9.10¹⁰ cm⁻³. La densité électronique est relativement faible et reste à environ 10¹¹ cm⁻³.

La figure II.28 montre l'évolution temporelle sur 5 ms des densités des espèces sélectionnées dans le mélange He-0.5%O₂ avec l'ajout d'une fraction d'air de 250 ppm à 50% d'humidité relative. Les évolutions des densités des espèces communes avec ou sans la présence d'une

faible fraction d'air n'ont quasiment pas changées. Cela est dû au fait que l'oxygène reste dans les deux cas la plus grande contribution des espèces moléculaires présentes dans le gaz. Toutefois, cette faible fraction d'air enrichit le milieu d'une diversité d'espèces réactives.

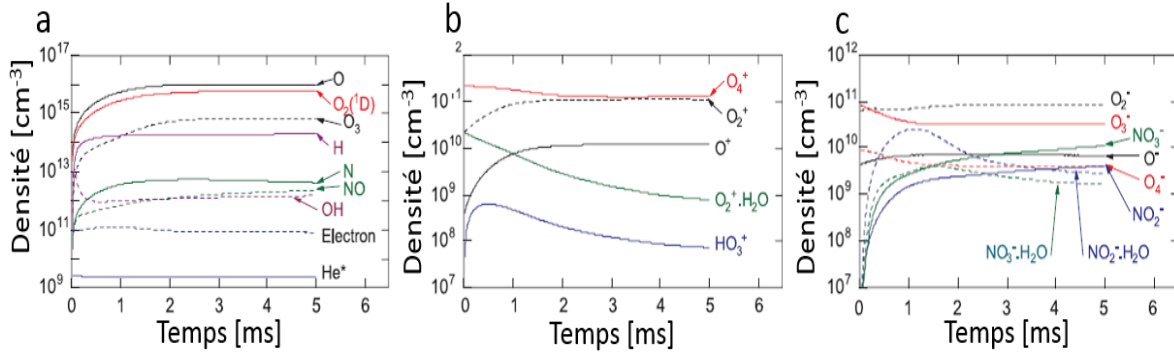


Figure II. 28. Evolution temporelle de la densité des différentes espèces calculées par le modèle global avec une l'ajout dans le mélange initial He-0.5%O2 d'une fraction d'air de 250ppm à 50% d'humidité relative ; (a) espèces réactives, He métastables et électrons, (b) ions positifs et (c) ions négatifs. [Mu-1]

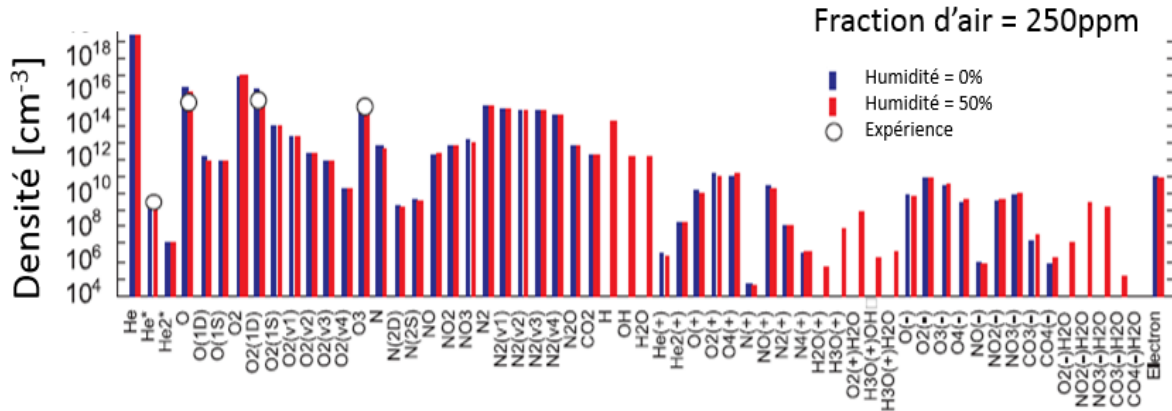


Figure II. 29. Les densités de 59 espèces au bout de 5 ms calculées par le modèle global pour le mélange He – 0.5% O2 avec une fraction de 250ppm d'air en absence d'humidité (barres bleues) et en présence de 50% d'humidité (barres rouges) [Mu-1].

Sur la figure II.29, les barres rouges indiquent la densité des espèces avec 250 ppm d'air à 50% d'humidité relative et les barres bleues, la densité des espèces en présence d'air sec. L'une des caractéristiques est que l'ajout d'humidité augmente la diversité des espèces produites par le jet de plasma sans modifier la concentration des espèces présentes sans humidité.

Dans l'article [Br-4], les auteurs ont étudié le rôle des traces d'impuretés dans l'hélium sur la cinétique de la décharge en ajoutant 1% d'air, 1% d'azote pur (N₂) et 1% d'oxygène pur (O₂). L'ajout de ces impuretés modifie la concentration initiale d'hélium qui passe à 99%. La figure II.30 montre les différents profils de densité électronique et la vitesse du jet en fonction du temps en présence différentes impuretés cités précédemment dans l'hélium.

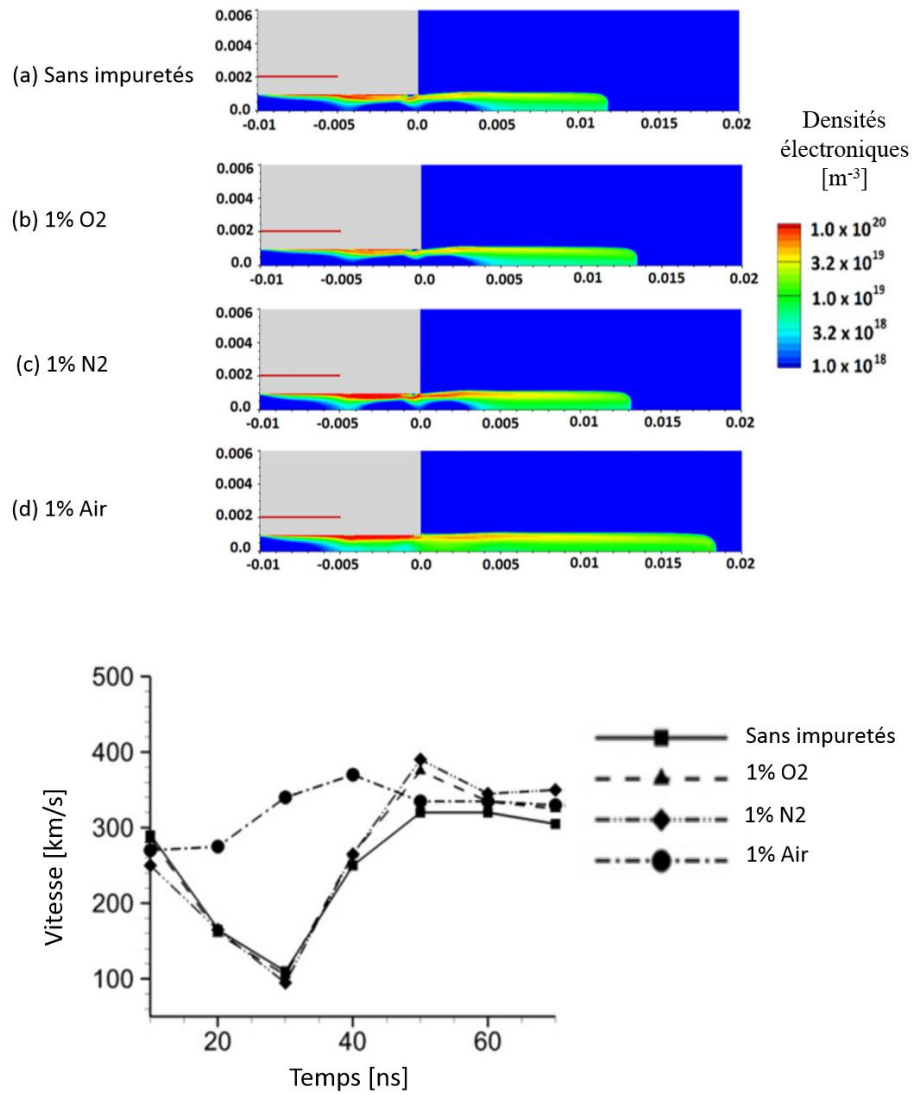


Figure II. 30. Profils de la densité électronique 75 ns après le début de l'impulsion avec différentes impuretés dans le jet d'hélium. La figure de droite montre la vitesse du jet en fonction du temps pour diverses impuretés dans l'hélium [Br-4].

Les impuretés ont deux effets principaux sur la cinétique de la décharge. Premièrement, la présence des impuretés O_2 et/ou N_2 crée des voies supplémentaires de perte d'énergie pour les électrons à cause des collisions électroniques avec ces molécules conduisant à la formation d'états excités. Il en résulte que moins d'énergie est disponible pour l'entretien du plasma par ionisation par impact électronique. Le deuxième effet des impuretés est l'apparition d'une photo-ionisation qui produit à son tour des électrons, ce qui augmente la densité de charge et la vitesse des ondes d'ionisations (notamment en présence de l'air).

Après les 30 premières ms, on constate que le fait d'ajouter uniquement de l' O_2 pur ou du N_2 pur entraîne une très faible diminution de la vitesse de propagation du jet. L'ajout d'air (N_2 et O_2) accélère la propagation de la décharge dans le tube et le plasma se forme dans un volume plus important à l'intérieur du tube par rapport aux autres cas. En dehors du tube, les impuretés entraînent une légère augmentation de la vitesse de propagation de l'onde d'ionisation. Il ressort de ces observations qu'une faible quantité d'air rajouté comme impureté joue un rôle important pendant la phase initiale de décharge en surface dans le tube diélectrique.

Tableau récapitulatif des influences des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques du jet de plasma

Les paramètres expérimentaux	Influences sur les caractéristiques du jet de plasma
La vitesse de l'écoulement de l'hélium entrant dans le tube diélectrique	En variant la vitesse d'écoulement de l'hélium à l'entrée du tube, trois régimes d'écoulement sont observés : laminaire, de transition et turbulent. La longueur maximale du jet est obtenue pour le régime transitoire. Mais, le régime laminaire montre une meilleure stabilité.
L'amplitude de la tension pulsée appliquée aux électrodes	Lorsque la tension augmente : La longueur du jet augmente et atteint une valeur de saturation à partir d'une tension dépendante du débit d'écoulement d'hélium. La vitesse moyenne des ondes d'ionisation augmente et la formation du jet se produit plus tôt. Le diamètre des ondes d'ionisation peut augmenter.

La largeur temporelle de la pulse de haute tension appliquée aux électrodes	Une augmentation de la largeur de l'impulsion entraîne une augmentation de la longueur du jet de plasma.
La fréquence de répétition des impulsions de tension	La fréquence des impulsions n'affecte pas significativement les intensités d'émission.
La durée du temps de montée	La longueur du jet plasma augmente considérablement avec la réduction du temps de montée des impulsions.
L'application d'un champ électrique extérieure	Dans la configuration expérimentale étudiée, le jet est dévié vers la tension positive donc la charge globale présente dans l'onde d'ionisation est négative.
La présence d'impuretés dans le mélange	<p>La présence d'une faible fraction d'air et l'ajout d'humidité augmente la diversité des espèces produites par le jet de plasma sans modifier la concentration des espèces présentes sans humidité.</p> <p>La présence des impuretés O₂ et/ou N₂ conduit à la perte supplémentaire d'énergie pour les électrons et à l'apparition d'une photo-ionisation qui produit à son tour des électrons, ce qui augmente la densité de charge et la vitesse des ondes d'ionisations.</p> <p>L'ajout de l'O₂ ou du N₂ entraîne une très faible diminution de la vitesse de propagation du jet. L'ajout d'air accélère la propagation du plasma qui se forme dans un volume plus important dans le tube.</p> <p>En dehors du tube, les impuretés entraînent une légère augmentation de la vitesse de propagation de l'onde d'ionisation.</p>

Tableau II. 2 . Tableau récapitulatif des influences des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques du jet de plasma

II.5 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de mieux comprendre la complexité des phénomènes physico-chimique qui gouvernent le comportement des JPHEPA d'hélium. Les ondes d'ionisation générées dans le tube (le plus souvent sous la forme de décharges de surface) s'extraient à des vitesses de l'ordre de 10^5 m.s^{-1} et activent chimiquement un mélange hélium-air dont la composition varie durant le long du trajet de l'onde. Ces ondes sont générées le plus souvent par des impulsions de tension qui se répètent à des fréquences de l'ordre du kHz indiquant qu'elles propagent dans un milieu pré-excité. Ces ondes ont elles-mêmes une influence sur l'écoulement du gaz pouvant le faire passer d'un régime laminaire à un régime

turbulent. Les propriétés des ondes d'ionisation dépendent en plus d'un très grand nombre de paramètres comme l'amplitude des impulsions, leur temps de montée ou encore leur durée.

Globalement, la simulation de ce type de phénomène est très complexe. La majeure partie des simulations proposent des hypothèses simplificatrices comme une frontière nette entre l'air et l'hélium évitant ainsi de prendre en compte les propriétés du mélange, l'analyse de l'onde uniquement en sortie du tube pour éviter de modéliser l'ensemble de la décharge à l'origine de la formation des ondes, etc..

Dans tous les cas, il est nécessaire d'aborder le problème par étapes successives et dans un premier temps de bien comprendre l'activation chimique du passage des ondes d'ionisation dans plusieurs configurations de mélange hélium-air.

Chapitre III : Cinétique chimique 0D

III.1 Introduction

La simulation des jets de plasma dans les mélanges He-Air est complexe notamment parce que la composition du mélange dans lequel se déplacent les ondes d'ionisation varie dans l'espace et dans le temps. Cette modification de la composition n'a pas seulement une influence sur la proportion des espèces neutres dans le mélange mais aussi sur la fonction de distribution en énergie des électrons. De ce fait, les coefficients de réactions faisant intervenir les électrons sont des fonctions spatio-temporelles dépendant de la proportion d'hélium dans l'air. Ainsi, avant de passer à une simulation spatio-temporelle du jet de plasma, il est important de se faire une idée des réactions chimiques et des espèces à prendre absolument en considération et de limiter le plus possible leur nombre. Ce type d'études ne peut être entrepris qu'en utilisant un modèle de type 0D où seule l'évolution temporelle des espèces est prise en compte. Il est également nécessaire de confronter les résultats des simulations avec des résultats expérimentaux pour valider la cinétique chimique. C'est l'objet de ce chapitre. La première partie décrit les hypothèses du modèle et les conditions de simulation. Le modèle est ensuite entièrement explicité avant une présentation détaillée des résultats obtenus.

III.2 Conditions de simulations et présentation des hypothèses de calcul

III.2.1 Conditions de simulation

Les conditions de simulation sont celles d'une étude expérimentale menée dans le groupe par *M. Yousfi* et *N. Merbahi* [Yo-3]. Un tube de quartz de 4 mm de diamètre interne et de 6 mm de diamètre externe est traversé par un flux de 3L/min d'un mélange hélium-argon-dioxygène (He-Ar-O₂). Un système de 2 électrodes annulaires de 2 cm de largeur et séparées de 1 cm permet d'activer le milieu. La tension appliquée est pulsée (~10kV d'amplitude, ~1μs de durée, ~10kHz de fréquence de répétition). La proportion d'argon est fixée à 1% et la proportion de O₂ varie entre 0 et 1% [Yo-3]. L'argon est utilisé comme gaz tampon pour estimer par technique d'actinométrie la quantité du radical atomique O [Wa-1]. Préalablement, il a été montré qu'une faible adjonction d'argon ne modifiait pas significativement le comportement des décharges et

des spectres émis par les autres espèces (en particulier O, N₂ et OH). La température des électrons est estimé à partir du ratio des intensités des espèces émissives N₂(SPS-5.2) et N₂⁺(FNS-0.0) [Ze-1]. Les estimations de la température moyenne des électrons et de la densité des atomes O ont été effectuées à la sortie du tube (z = 0 cm) et à 2 cm de la sortie (z = 2 cm) le long de l'axe de propagation des ondes d'ionisation pour différentes proportion de dioxygène (0%, 0.5% et 1%) dans le mélange initiale He-Ar-O₂. Les résultats expérimentaux obtenus sont donnés dans les tableaux et les figures ci-dessous.

[eV]	z = 0 cm	z = 2 cm
0% O ₂	3.91	3.33
0.5% O ₂	3.49	3.26
1% O ₂	3.4	3.21

Tableau III. 1. Energie moyenne des électrons pour différente proportion de O₂ dans le mélange initial He-Ar (1%)-O₂ et pour 2 positions à la sortie du tube.

O [cm ⁻³]	z = 0 cm	z = 2 cm
0% O	1.0 10 ¹⁴	5.3 10 ¹⁴
0.5% O	1.4 10 ¹⁵	3.9 10 ¹⁴
1% O	5.8 10 ¹⁴	2.0 10 ¹⁴

Tableau III. 2. Densité des atomes O pour différente proportion de O₂ dans le mélange initial He-Ar (1%)-O₂ et pour 2 positions à la sortie du tube.

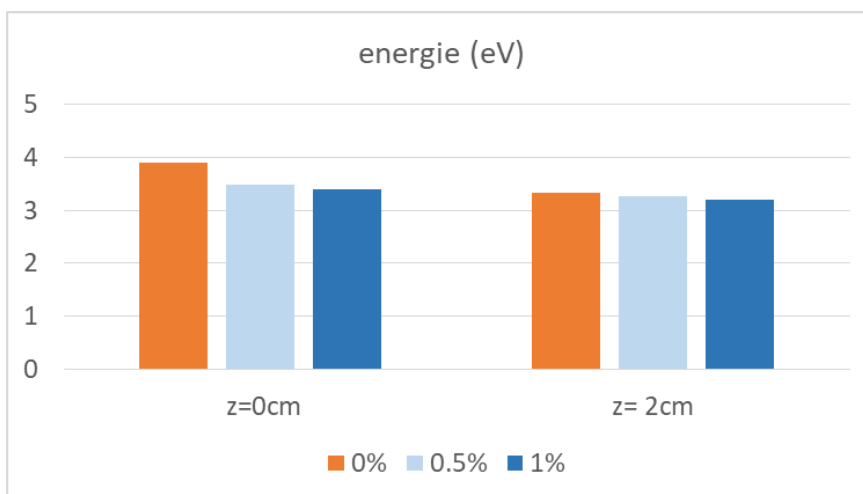


Figure III. 1. Energie moyenne des électrons pour différente proportion de O₂ dans le mélange initial He-Ar (1%)-O₂ et pour 2 positions à la sortie du tube (données de la table III.1).

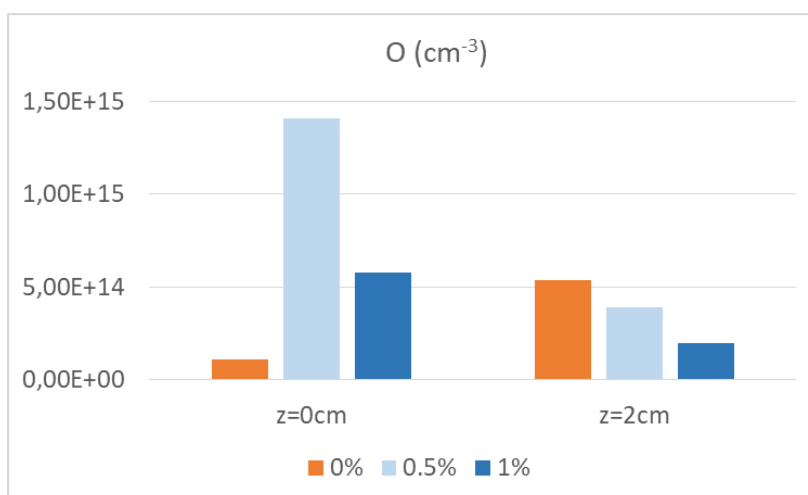


Figure III. 2. Densité des atomes O pour différente proportion de O₂ dans le mélange initial He-Ar (1%)-O₂ et pour 2 positions à la sortie du tube (données de la table III.2).

A la sortie du tube ($z = 0$ cm), la proportion des différentes espèces dans les mélanges est bien déterminé et est respectivement (99%He-1%Ar-0%O₂), (98.5%He-1%Ar-0.5%O₂) et (98%He-1%Ar-1%O₂). Par contre, pour par exemple 1% de O₂ initiale et en $z = 2$ cm, le mélange est du type $\{(1-X\%) (98\%\text{He}-1\%\text{Ar}-1\%\text{O}_2) + X\% \text{ d'air humide}\}$, le mélange initial ayant diffusé dans l'air ambiant. On peut remarquer en $z = 0$ cm, un optimum de production du radical O pour 0.5% de O₂ ajouté bien que l'énergie moyenne des électrons décroît de façon monotone lorsque la proportion de O₂ augmente. En $z = 2$ cm, aussi bien l'énergie moyenne

que la concentration d'atomes O décroissent avec l'augmentation de la proportion de O_2 dans le mélange initial.

Ces conditions expérimentales vont servir de base à nos conditions de simulation et permettre de valider la cinétique chimique retenue.

III.2.2 Prise en compte de l'activation du mélange par les ondes d'ionisation

Dans ce travail, on se sert du modèle 0D de cinétique chimique pour comprendre la cinétique chimique induite par les jets de plasma d'hélium dans l'air. Les jets de plasma sont constitués de succession d'ondes d'ionisation guidées par un canal d'hélium. Ce canal d'hélium est créé dans l'air ambiant via l'hélium passant à travers un tube de quartz qui débouche dans l'air. Tout le long du parcours de l'hélium dans l'air, la composition du mélange hélium-air varie. Or, les propriétés du plasma et des ondes d'ionisation sont fortement influencées par la composition du milieu dans lequel ils se créent et se propagent. Notamment, quand le milieu est trop pauvre en hélium, l'onde d'ionisation ne peut plus se propager. On peut représenter la forme du jet de plasma comme un cône dont le rayon diminue en s'éloignant de la sortie du tube. La figure III.1 présente un résultat de la simulation montrant l'évolution de la concentration d'hélium dans l'air ambiant pour un débit de 3 L/min d'hélium dans un tube de 4 mm de diamètre interne. La couleur rouge foncée correspond à 100% d'hélium et la couleur bleue foncée à 0% d'hélium (c'est-à-dire 100% d'air). On pourrait donc utiliser ce résultat de simulation pour déterminer à une position donnée la proportion d'hélium-air à fournir en entrée du modèle 0D pour étudier localement les caractéristiques du plasma généré par le passage des ondes d'ionisation. Cependant le débit initial d'hélium dans le tube est très fortement influencé par la décharge elle-même et la composition du mélange dépend de ce nouveau débit et du régime d'écoulement induit (laminaire vers turbulent) [Pa-1]. La figure III.3 ne permet donc pas directement d'établir un lien entre la position ($z = 2$ cm dans notre cas) et la composition du mélange à cette position. La proportion d'hélium-air en $z = 2$ cm sera donc un premier paramètre d'entrée du modèle 0D.

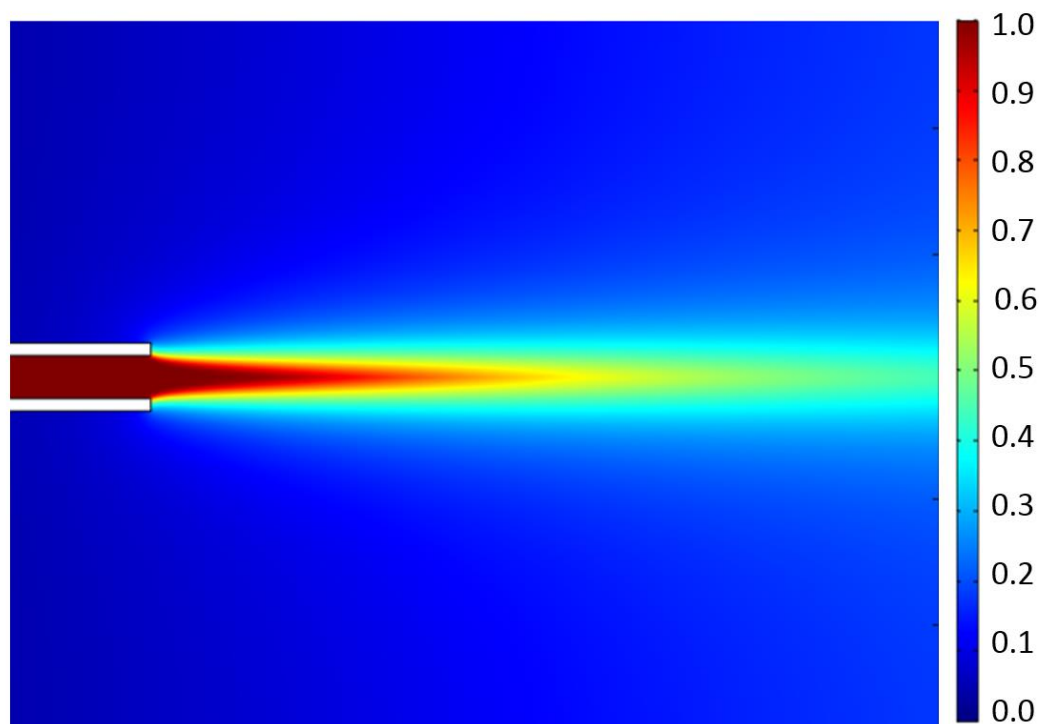


Figure III. 3. Distribution de la fraction d'hélium à l'intérieur et à l'extérieur du tube.

Chaque onde d'ionisation est un phénomène très rapide qui active localement le mélange en quelques centaines de nanosecondes. Cette onde d'ionisation est entretenue par un phénomène de charge d'espace à l'avant duquel réside un fort champ électrique. Localement, à l'arrivée d'une onde d'ionisation, le champ électrique croît rapidement (en quelques centaines de nanosecondes) et dès que la charge d'espace atteint un certain seuil, le champ électrique est écranté et chute à sa valeur dans le canal ionisé laissé à l'arrière du passage de l'onde. Le seuil de charge d'espace sera le second paramètre d'entrée du modèle. Ainsi, dans le modèle, le champ électrique croît en suivant une forme gaussienne de largeur à mi-hauteur de 100 ns. Dès que le seuil de charge d'espace est atteint, le champ chute rapidement en 10 ns en suivant également une forme gaussienne.

Enfin, cette opération d'injection d'énergie est répétée à une fréquence de 10 kHz pour prendre en compte les effets mémoires d'une décharge sur l'autre. Cette démarche permet d'atteindre un état stationnaire au bout de plusieurs pulses de tension (c'est-à-dire de traversée d'ondes d'ionisation).

III.3 Modélisation 0D de la cinétique chimique

III.3.1 Mise en équation

La cinétique chimique est l'étude de la vitesse des réactions chimiques ainsi que la variation des densités des espèces chimiques impliquées dans cette réaction. Le but est donc de déterminer la variation de densité des espèces, induite par la traversée des ondes d'ionisation en différents points du jet.

Quand les électrons de l'onde d'ionisation interagissent avec un mélange d'hélium-air, ils perdent leur énergie par collisions inélastiques. Ces interactions forment des ions et des espèces excités. En négligeant les composantes spatiales dans notre problème, on peut utiliser le modèle 0D pour suivre l'évolution temporelle de la densité et de l'énergie de l'ensemble de ces espèces. L'évolution de la densité des différentes espèces générées est décrite par un système d'équations différentielles couplées [Ma-2]. Ce système peut être écrit sous une forme générale :

$$\frac{d\vec{n}(t)}{dt} = \vec{f}(\vec{n}(t), t) \quad (\text{III.1})$$

- $\vec{n}(t)$ est le vecteur des densités $n_i(t)$ des espèces i (électron, ions, atomes et molécules à l'état fondamental ou excité).
- $\vec{f}(\vec{n}(t), t)$ est le vecteur des termes réactifs $f_i(\vec{n}(t), t)$ modélisant la création et la disparition de l'espèce i .

Pour une espèce i , l'expression de $f_i(\vec{n}(t), t)$ est donnée par :

$$f_i(\vec{n}(t), t) = \sum_c k_{c,i} n_{1c} n_{2c} - \sum_p k_{p,i} n_{1p} n_{2p} \quad (\text{III.2})$$

- $k_{c,i}$ est le coefficient de réaction de la réaction chimique à deux corps au temps t impliqué dans la création de l'espèce i .

- n_{1c} et n_{2c} sont les densités au temps t des deux espèces de la réaction chimique à deux corps impliquées dans la création de l'espèce i .
- $k_{p,i}$ est le coefficient de réaction de la réaction chimique à deux corps au temps t impliqué dans la perte de l'espèce i .
- n_{1p} et n_{2p} sont les densités au temps t des deux espèces de la réaction chimique à deux corps impliquée dans la perte de l'espèce i .

Dans ce cas, les coefficients de réaction sont exprimés en $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$. Dans le cas d'une réaction à trois corps, le coefficient de réaction est exprimé en $\text{cm}^6.\text{s}^{-1}$ et le terme source correspondant est le produit d'un coefficient de réaction avec les densités de trois espèces en interaction.

Pour mieux comprendre la signification des termes précédents, on peut prendre un exemple simple avec 2 réactions électroniques. L'ionisation augmente la densité des électrons dans le milieu tandis que l'attachement consomme des électrons. Commençons dans un milieu où on a une seule réaction d'ionisation, par exemple : $e^- + A \rightarrow 2e^- + A^+$. Dans ce cas, l'équation d'évolution des électrons est :

$$\frac{dn_e(t)}{dt} = k_i(\bar{\epsilon})n_e(t)n_A(t) \quad (\text{III.3})$$

où $k_i(\bar{\epsilon})$ est le coefficient d'ionisation dépendant de l'énergie moyenne des électrons. Si l'énergie des électrons et la concentration de l'espèce A sont supposées constantes, il est facile de trouver $n_e(t)$ en résolvant l'équation différentielle III.3.

On trouve :

$$n_e(t) = n_{e0}e^{k_i(\bar{\epsilon})n_A t} \quad (\text{III.4})$$

La solution montre simplement que la densité des électrons croît de façon exponentielle à partir d'une densité initiale n_{e0} traduisant la formation d'une avalanche électronique.

Supposons un milieu où on a deux réactions, une d'ionisation ($e + A \rightarrow 2e + A^+$) et une d'attachement ($e + B \rightarrow B^-$). Dans ce cas, l'évolution de la densité des électrons s'écrit :

$$\frac{dn_e(t)}{dt} = k_i(\bar{\varepsilon})n_e(t)n_A(t) - k_a(\bar{\varepsilon})n_e(t)n_B(t) \quad (\text{III.5})$$

$k_a(\bar{\varepsilon})$ est le coefficient d'attachement. Dans ce cas de figure, la concentration des électrons croît tant que l'énergie des électrons est suffisamment grande puis l'attachement prend le relais pour un seuil inférieur d'énergie entraînant la baisse de la concentration d'électron.

En augmentant le nombre des espèces dans un milieu, le nombre de réaction qui ont lieu dans ce milieu augmente également. En conséquence, le système d'équations différentielles sera fortement couplé et sa résolution analytique sera plus difficile voire le plus souvent impossible. Nous aurons donc recours à des méthodes de résolution numérique.

La solution numérique d'un système d'équations fortement couplées nécessite quelques précautions afin d'éviter les instabilités numériques en raison de la rigidité de ces équations. Dans notre cas, la rigidité vient des différences d'amplitudes des coefficients de réaction conduisant à des variations de densité sur des échelles de temps très différentes en fonction des espèces considérées (chargées, excitées, neutres). Ainsi, l'évolution du pas de temps doit être adaptée en permanence afin de capturer les fortes variations qui peuvent apparaître subitement à tout instant de l'évolution d'une espèce en particulier. Dans notre cas, le pas de temps dt_i est déterminé à chaque instant pour chaque espèce i à l'aide de la condition suivante :

$$dt_i = \varepsilon_{tol} \frac{n_i(t)}{f_i(\vec{n}(t), t)} \quad (\text{III.6})$$

A un instant donné t , le pas de temps dt_i qui permet de suivre l'évolution temporelle de l'espèce i , est choisie de manière à ce que le taux de variation $dn_i(t)/n_i(t)$ reste inférieure à une tolérance donnée $\varepsilon_{tol} \ll 1$. En d'autres termes, le temps dt qui est choisi pour suivre l'évolution de toutes les espèces d'un temps t à un temps $t + dt$, correspond à la valeur minimale de tous les dt_i [Ma-2].

III.3.2 Détermination des coefficients de réaction

Comme montré dans la section précédente, le calcul de l'évolution des densités nécessite la connaissance des coefficients de réactions. En cinétique chimique, dans le cas de réactions impliquant des particules lourdes (le transfert de charge entre ions, la recombinaison entre les ions positifs et négatifs, le détachement d'électrons, les réactions chimique entre espèces excitées et neutres), les coefficients de réactions sont tirés de la littérature en utilisant une loi d'Arrhenius en fonction de la température du gaz. Cela est possible à cause de l'approximation des plasmas froids hors-équilibre qui suppose que la température des lourds (y compris des ions et des espèces excitées) reste égale celle du gaz porteur de la décharge. Les coefficients des réactions sous la forme Arrhenius s'écrivent :

$$k_h(T) = A_h T^{B_h} e^{\frac{-C_h}{T}} \quad (\text{III.7})$$

- A_h , B_h et C_h sont des coefficients spécifiques à la réaction h .
- T est la température du gaz en eV ou Kelvin.

Lorsqu'une réaction fait intervenir au moins un électron dans les réactifs de la réaction chimique, la vitesse de réaction dépend de l'énergie des électrons et non plus de la température du gaz. Deux cas se présentent pour le calcul du coefficient de réaction correspondant qui dépendent de la connaissance ou non des sections efficaces d'interaction électrons-lourds. Si elles ne sont pas connues ou incertaines, on utilise une loi d'Arrhenius extraite de la littérature et fonction de l'énergie moyenne des électrons.

Dans le cas de réactions électroniques où la section efficace est connue, on calcule les coefficients de réaction d'une manière plus précise pour une énergie moyenne électronique $\bar{\varepsilon}$ correspondant à un champ électrique réduit (E/N) bien déterminé (où E est le champ électrique et N la densité du gaz). Ce calcul est fait en calculant l'intégrale suivante :

$$k\left(\frac{E}{N}, m\right) = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \int \sigma(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} \phi_{\frac{E}{N}, m}^0(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (\text{III.8})$$

- k : Coefficients de réaction [$\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$].
- σ : Section efficace du processus considéré [cm^2].
- ε : Énergie cinétique des électrons [eV].
- $\phi_{\frac{E}{N},m}^0$: Fonction de distribution en énergie des électrons pour un champ électrique réduit donné dans un mélange m .
- E/N : champ électrique réduit [Td] avec N la concentration du gaz.
- m_e est la masse d'un électron

La section efficace est trouvée dans la littérature et la fonction de distribution est calculée par la résolution multi-termes de l'équation de Boltzmann pour un champ électrique réduit donné [Yo-3]. Dans tous les cas, il faut vérifier au préalable que la fonction de distribution soit normalisée à savoir :

$$\int_0^{\infty} \phi_{\frac{E}{N},m}^0(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = 1 \quad (\text{III.9})$$

Si la condition est vérifiée, l'énergie moyenne $\bar{\varepsilon}$ des électrons peut être tabulée en fonction du champ électrique réduit :

$$\bar{\varepsilon}\left(\frac{E}{N}, m\right) = \int_0^{\infty} \varepsilon \phi_{\frac{E}{N},m}^0(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (\text{III.10})$$

Comme l'indique les équations III.8 à III.10, la fonction de distribution en énergie des électrons dépend à la fois du champ électrique réduit et de la composition du mélange (dans notre cas la proportion respective d'hélium, d'argon et d'air humide).

A titre d'exemple, la figure III.4 montre la variation de la fonction de distribution pour un champ électrique réduit fixé à 10 Td en fonction de l'augmentation de la proportion de O_2 dans le mélange initiale ($\text{He} + 1\%\text{Ar}$). La figure III.5 montre le coefficient d'ionisation de l'hélium dans les différents mélanges en fonction du champ électrique réduit. Ce coefficient est calculé

grâce à l'équation III.8 en prenant la section efficace d'ionisation du processus $e + \text{He} \rightarrow 2e + \text{He}^+$.

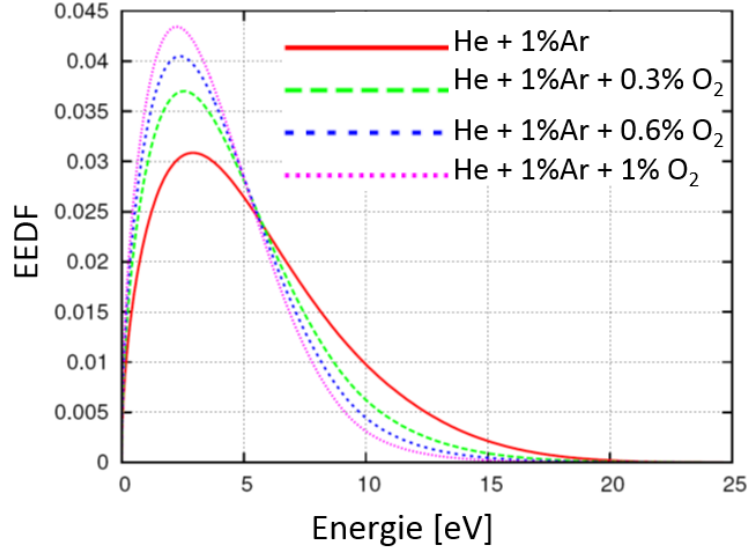


Figure III. 4. EEDF des électrons pour un champ réduit de 10 Td et différentes proportions de O_2 dans le mélange initial ($\text{He}+1\%\text{Ar}$).

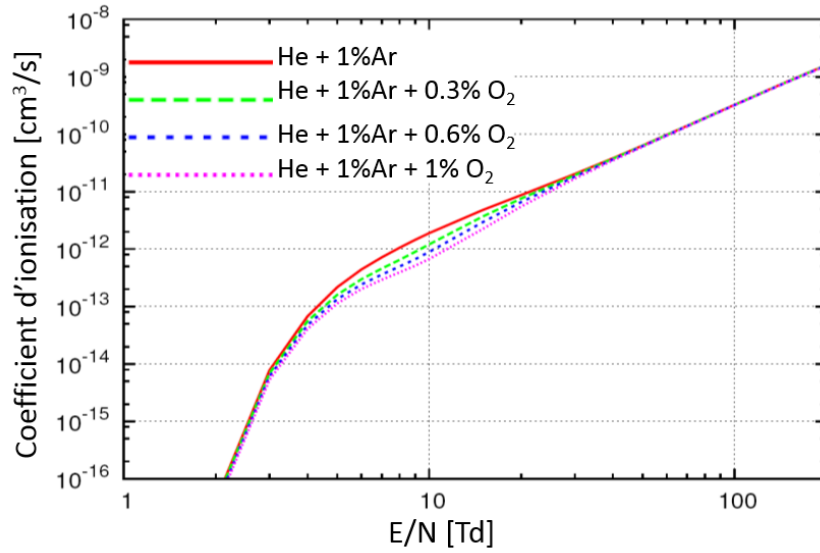


Figure III. 5. Coefficient d'ionisation de l'hélium en fonction de plusieurs mélanges et du champ électrique réduit.

La figure III.4 montre que, pour un champ électrique réduit donné (c'est-à-dire pour une énergie moyenne donnée de la population d'électrons), plus la proportion de O_2 augmente dans le

mélange plus la population d'électrons de faible énergie cinétique augmente diminuant de fait la proportion d'électrons de plus haute énergie qui sont efficaces pour ioniser les atomes et les molécules. Ceci se répercute sur le coefficient d'ionisation de l'hélium dont la valeur diminue à 10 Td lorsque la proportion de O₂ augmente (voir la figure III.5 à 10Td). En fait, l'adjonction de la molécule de dioxygène augmente le nombre de processus collisionnels (d'excitation de O₂ sur des niveaux rotationnels, vibrationnels, radiatifs, métastables, de dissociation, ...) faisant perdre de l'énergie aux électrons et les rendant de fait moins efficace pour ioniser l'atome d'He.

III.3.3 Descriptif du modèle

Le schéma réactionnel complet pris en compte est fourni en annexe. Dans notre cas, 68 espèces sont prises en compte réagissant selon 1155 réactions. Les espèces prises en compte sont :

- Les électrons
- les espèces neutres
 - à l'état fondamental (Ar, He, N₂, O₂, H₂O, O₃, NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, HO₂, O, N, H, H₂, OH, H₂O₂),
 - sur des niveaux excités métastables (He*, He₂*, O(¹D), O(¹S), O₂(a), O₂(b), N(²D), N(²P), N₂(A), N₂(a'), N₂(B), N₂(C)),
- les ions,
 - positifs (He⁺, He₂⁺, H⁺, H₂⁺, H₂O⁺, H₃O⁺, O⁺, O₂⁺, O₄⁺, N⁺, NO⁺, NO₂⁺, N₂⁺, N₃⁺, N₄⁺, N₂O⁺, O₂⁺N₂, O₂⁺H₂O, H₃O⁺OH, H₃O⁺H₂O, NO⁺NO, NO⁺N₂, NO⁺O₂),
 - négatifs (H⁻, O⁻, O₂⁻, O₃⁻, O₄⁻, NO⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, N₂O⁻, O₂⁻H₂O, NO₂⁻H₂O, NO₃⁻H₂O).

Sur la base de ces espèces, la cinétique chimique est une compilation des réactions proposées dans les articles de Kossyi [Ko-3], Murakami [Mu-2], Gaens [Ga-1] et Bourdon [Bo-3]. On peut noter que l'argon n'est pas pris en compte dans la cinétique chimique présenté en annexe (il est présent dans les espèces prise en compte pour le calcul des densités initiales de chaque espèce). Son influence est prise en compte uniquement dans le calcul de la fonction de distribution en énergie des électrons. Pour le reste, on suppose que c'est une espèce tampon qui interagit peu avec les autres espèces du mélange. Cette hypothèse a été en partie vérifiée expérimentalement car les spectres d'émission des autres espèces du mélange avec et sans 1% d'argon sont quasiment identiques.

En $z = 0$ cm, 3 compositions sont prises en compte :

- 99%He-1%Ar-0%O₂ + quelques ppm d'impuretés de O₂, N₂ et H₂O.
- 98.5%He-1%Ar-0.5%O₂ + quelques ppm d'impuretés de O₂, N₂ et H₂O.
- 98%He-1%Ar-1%O₂ + quelques ppm d'impuretés de O₂, N₂ et H₂O.

Les impuretés sont présentes initialement dans les bouteilles d'hélium vendues par les entreprises spécialisées.

En $z = 2$ cm, 3 compositions sont prises en compte :

- 97% du mélange (99%He-1%Ar-0%O₂) + 3% d'air humide à 50% d'humidité relative.
- 97% du mélange (98.5%He-1%Ar-0.5%O₂) + 3% d'air humide à 50% d'humidité relative.
- 97% du mélange (98%He-1%Ar-1%O₂) + 3% d'air humide à 50% d'humidité relative.

Plusieurs tests ont été réalisés jusqu'à converger vers une proportion de 3% d'air à ajouter au mélange initial en sortie du tube. Cette proportion de 3% d'air permet de se rapprocher des résultats expérimentaux résumés dans la section III.2.1. Le tableau III.3 indique la proportion de chaque constituant à l'instant initial en $z = 2$ cm.

O ₂	0.000	0.500	1.000
Argon	1.000	1.000	1.000
Air	3.000	3.000	3.000
N ₂ (78.4% d'air)	2.350	2.350	2.350
O ₂ (19.6% d'air)	0.587	0.587	0.587
H ₂ O (2% d'air)	0.063	0.063	0.063
He	96.000	95.500	95.000
Total	100.000	100.000	100.000

Tableau III. 3. Proportion en % des espèces dans les 3 mélanges en $z = 2$ cm.

La densité initiale des espèces en $z = 0$ cm et 2 cm est calculée avec une densité totale de gaz égale à $2.415 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (densité à la pression atmosphérique et 300 K). La densité de ces espèces est maintenue constante durant toute la durée de la simulation de façon à tenir compte du renouvellement permanent de ces espèces dans le flux de gaz.

III.4 Résultats

III.4.1 Analyse des résultats en $z = 0$ cm

On s'intéresse dans un premier temps à l'évolution de la concentration des espèces à la sortie du tube c'est-à-dire en $z = 0$ cm.

Analyse des résultats avec 0% de O_2

Cette première configuration correspond au cas le plus simple avec un mélange de 99% d'hélium, 1% d'argon et quelques ppm d'impuretés de O_2 , N_2 et H_2O (1 ppm de chaque espèce).

La figure III.6 montre l'évolution de la concentration des électrons et de l'ion majoritaire He_2^+ en fonction du nombre d'impulsions de tension. Les résultats montrent clairement qu'au bout d'une dizaine de période, l'évolution des espèces atteint un régime quasi-stationnaire et périodique (la densité à la fin d'une période étant égale à celle au début de la prochaine). Les résultats obtenus à la première période diffèrent des autres résultats. En effet, il existe un effet mémoire dès la seconde impulsion de tension, les avalanches électroniques démarrant avec un fond continu de densité électronique de l'ordre de 10^{11} cm^{-3} dès la seconde impulsion de tension. De même, l'énergie gagnée par les électrons dans le champ électrique durant la 1^{ière} période atteint 10 eV au bout d'environ 100 ns alors qu'elle atteint environ 8 eV au bout de 90 ns dès la seconde période.

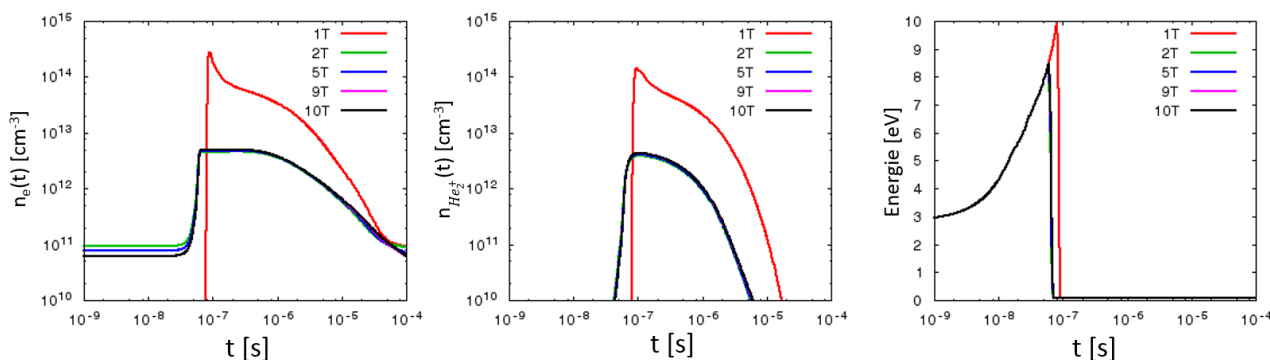


Figure III. 6. Evolution de la densité électronique (à gauche) et de la densité de l'ion He_2^+ (au centre) et de l'énergie des électrons (à droite) pour plusieurs périodes de répétition de l'impulsion de tension.

Dans toute la suite du manuscrit, les résultats présentés correspondront aux évolutions après 10 périodes d'impulsion de tension.

Pour se familiariser avec les résultats, les figures III.7 à III.9 montrent l'évolution des principales espèces d'ions positifs, de métastables et de neutres lors de la 10^{ème} impulsion de tension. Sur chaque figure la courbe en noire est celle correspondant aux électrons. On peut noter que l'évolution des ions négatifs n'est pas représenté car dans cette configuration ($z = 0$ cm, 0% O_2) leur concentration reste inférieure à 10^{10} cm $^{-3}$.

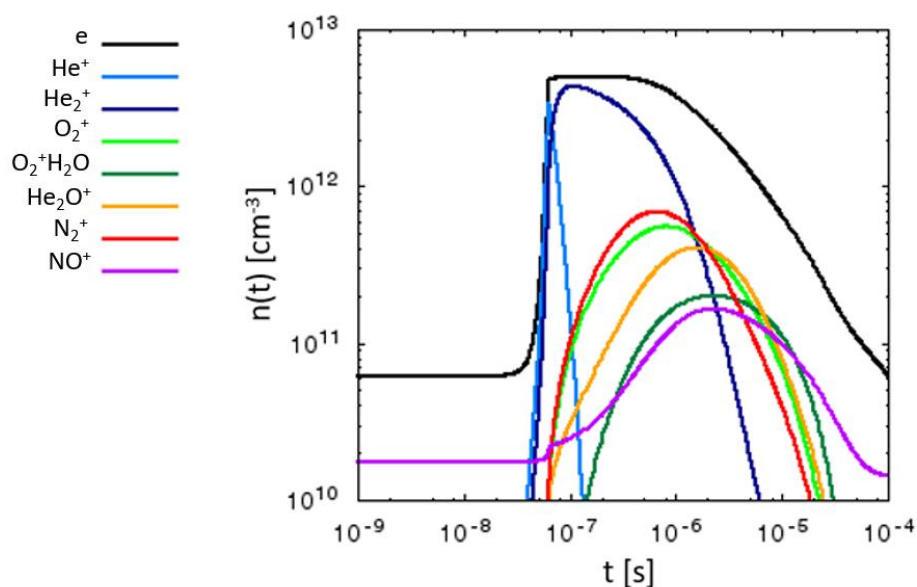


Figure III. 7. Evolution de la densité des principaux ions positifs ($z = 0$ cm, 0% O_2).

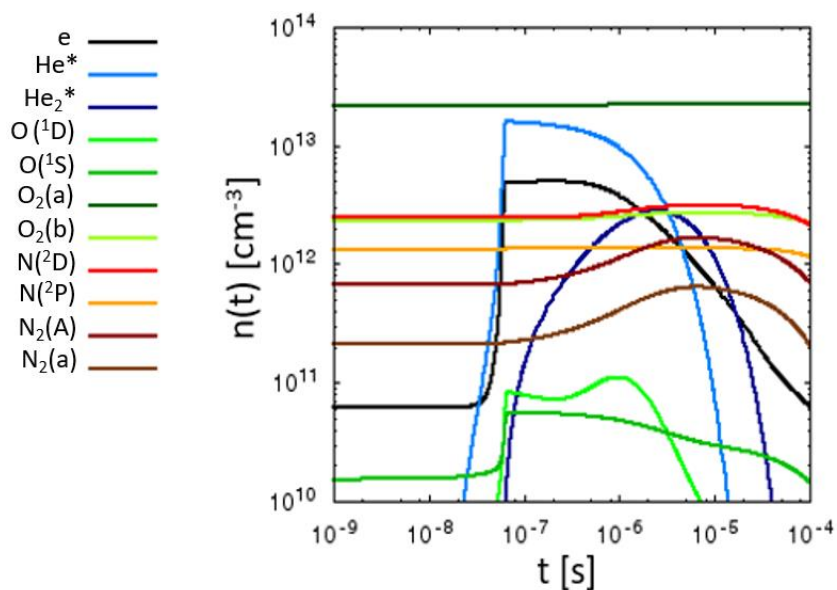


Figure III. 8. Evolution de la densité des espèces métastables ($z = 0$ cm, 0% O_2).

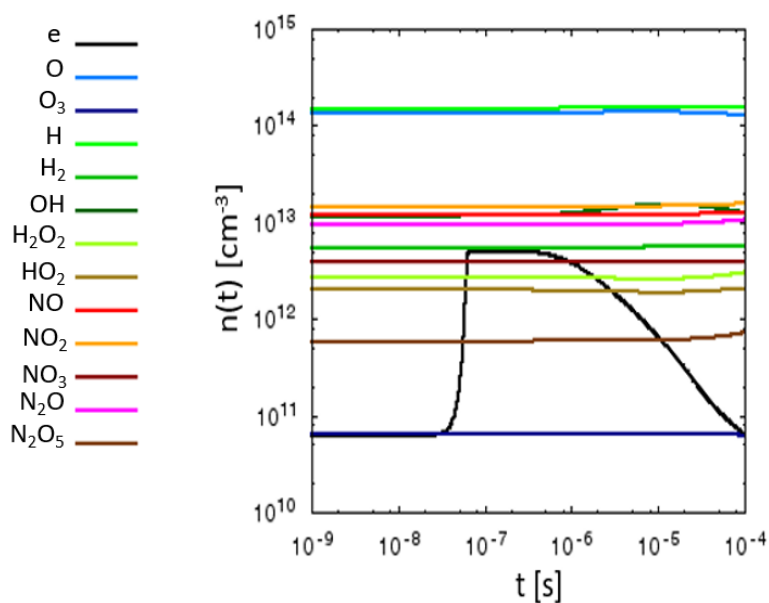


Figure III. 9. Evolution de la densité des espèces neutres radicalaires ($z = 0$ cm, 0% O_2).

Une première analyse des résultats montrent que la concentration des ions positifs reste inférieure à celle des électrons. Les ions majoritaires (He^+ , He_2^+ , N_2^+ , O_2^+ , H_2O^+) sont ceux des espèces initialement présentes dans le mélange. Les ions ne s'accumulent pas entre deux

impulsions de tension et leur concentration à la fin d'une période (10^{-4} s) est inférieure à 10^{10} cm^{-3} (à l'exception de l'ion NO^+). Un phénomène d'accumulation apparaît pour les espèces neutres à l'état fondamental ou métastable. Ceci est particulièrement vrai pour le métastable $\text{O}_2(\text{a})$, pour les radicaux O et H et les oxydes d'azote. On peut noter que dans cette configuration, la concentration de O_3 reste très faible.

La figure III.10 permet d'analyser en détail l'évolution de la concentration d'électrons. L'échelle à droite reprend l'évolution de la densité des électrons au cours de la 10^{ième} période. L'échelle à gauche donne la contribution instantanée de chaque réaction chimique participant à l'évolution de la concentration des électrons. L'épaisseur du trait à un instant donné est proportionnelle au poids de la réaction dans l'évolution de l'espèce à cet instant. La somme des épaisseurs des traits équivaut à 100% à chaque instant. Par exemple, à 10 ns (10^{-8} s), la réaction $\text{e} + \text{O} \rightarrow \text{O}^+ + \text{e}$ (en couleur rose) participe à hauteur d'environ 50% à la création d'électrons. La réaction $\text{e} + \text{N} \rightarrow \text{N}^+ + \text{e}$ (en brun clair) participe elle à environ 20% (ce qui correspond à l'épaisseur du trait à cet instant). A l'inverse, la réaction d'attachement dissociatif $\text{e} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^- + \text{OH}$ participe à 10% à la perte d'électron à cette instant. Le bilan relatif à 10 ns montre qu'il y a plus de créations que disparitions d'électrons. La densité des électrons est donc en train de croître à cet instant. Cette croissance est cependant très faible et n'est pas visible sur la courbe d'évolution des électrons à cet instant. Par contre, la figure III.10 montre très clairement qu'à partir de 50 ns, la croissance rapide des électrons n'est exclusivement due qu'à l'ionisation directe de l'hélium par la réaction $\text{e} + \text{He} \rightarrow 2\text{e} + \text{He}^+$. Dès que le seuil de charge d'espace est atteint, l'énergie des électrons chute (voir le §III.2.2) et la production d'électrons est maintenue par l'ionisation Penning des atomes et molécules N_2 , O_2 et H_2O à cause de leur interaction avec l'état métastable He^* puis vers 0.1 μs avec He_2^* . Cette production est en partie contre-balançée par les réactions de recombinaison électron-ion à deux corps et trois corps.

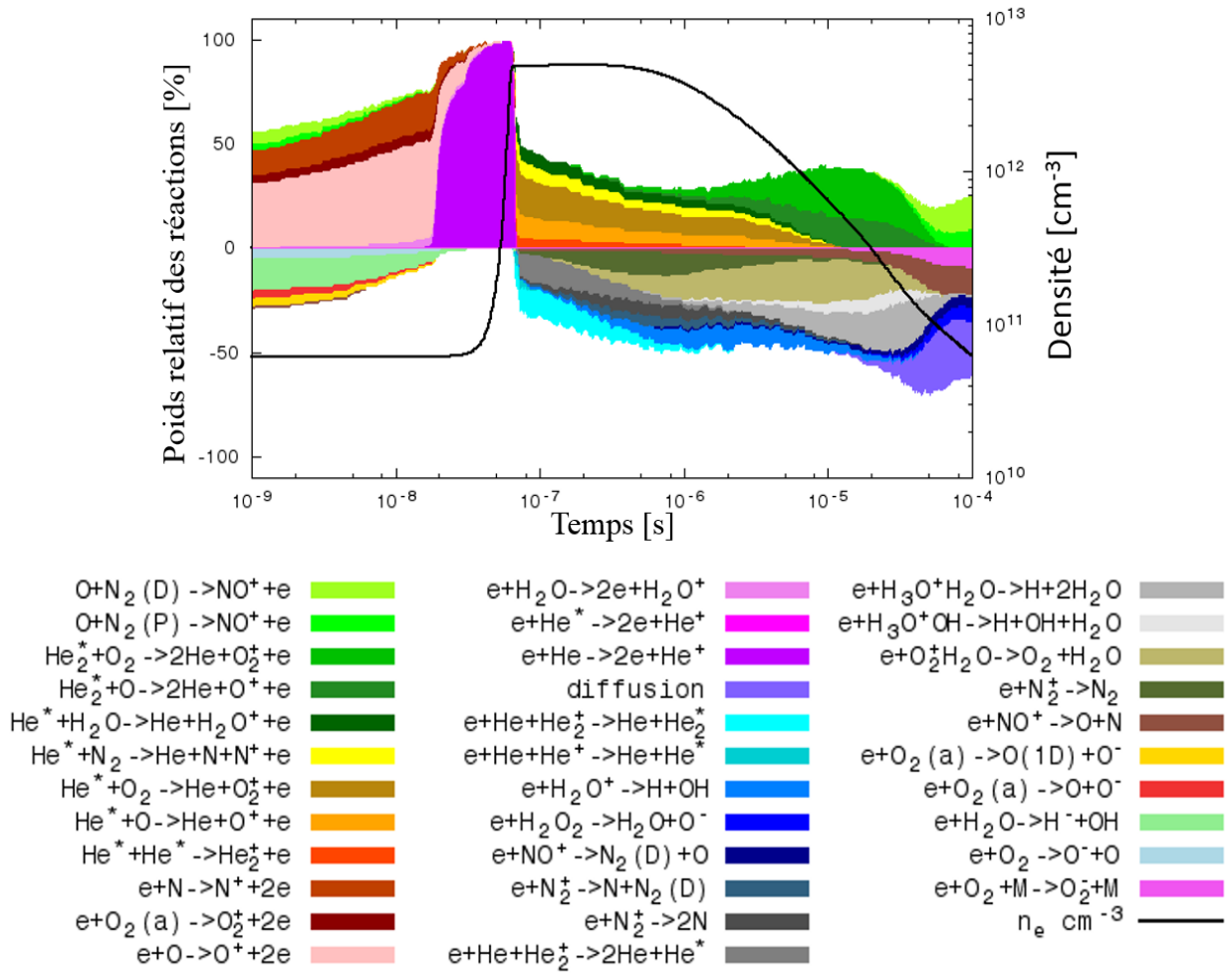


Figure III. 10 . Poids relatif (en %) des réactions dans l'évolution de la densité des électrons pour 0% de O_2 .

Comparaison des résultats avec 0%, 0.5% et 1% de O_2

Les figure III.11 et III.12 comparent les résultats de simulation et expérimentaux déjà présentés dans la section III.2.1. Au niveau de la simulation, les seuils de charge d'espace ont été recalés de manière à se rapprocher le plus possible des résultats des mesures.

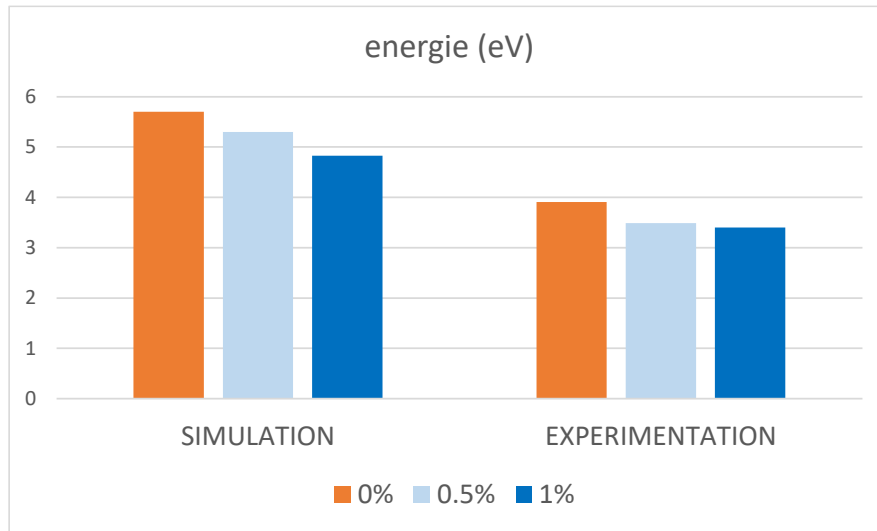


Figure III. 11. Energie moyenne des électrons pour différente proportion de O₂ dans le mélange initial He-Ar (1%)-O₂ en $z = 0$ cm. Comparaison modèle-expérience.

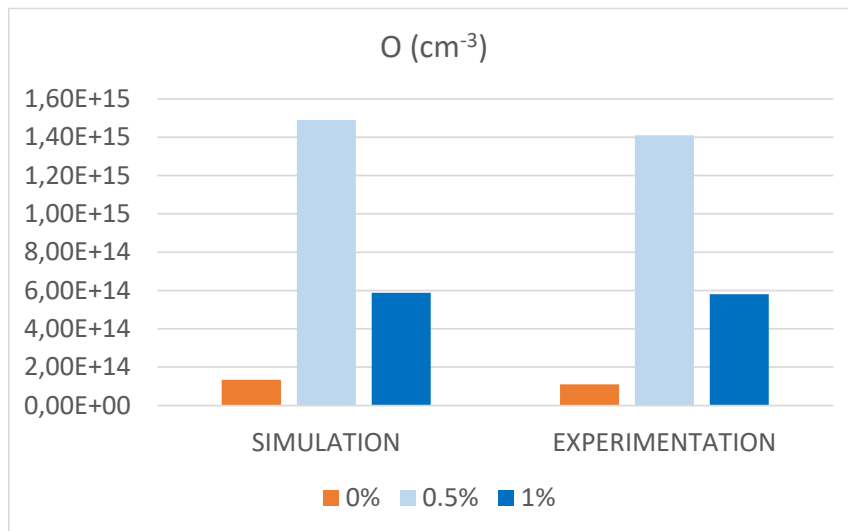


Figure III. 12. Concentration de l'espèce atomique O pour différente proportion de O₂ dans le mélange initial He-Ar (1%)-O₂ en $z = 0$ cm. Comparaison modèle-expérience.

On constate une très bonne concordance avec les concentrations des atomes O mais les énergies moyennes gagnées par les électrons dans la simulation sont supérieures à celle obtenue par l'expérience. Cependant les écarts relatifs des énergies en fonction de la concentration de O₂ sont très comparables entre la simulation et l'expérimentation. Il faut également avoir à l'esprit que les résultats expérimentaux sont obtenus à partir de mesures spectroscopiques et en supposant des fonctions de distributions Maxwellienne.

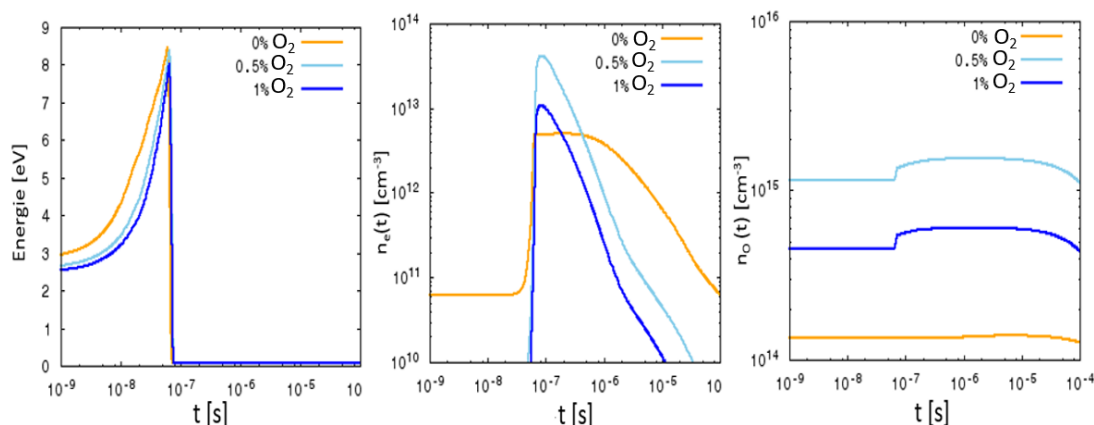


Figure III. 13. Evolution de l'énergie des électrons (à gauche), de la densité électronique (au centre) et de la densité de l'atome O (à droite) en $z = 0$ cm et pour plusieurs concentration de O_2 .

La simulation et l'expérience montrent que malgré un très faible écart entre les énergies moyennes des électrons pour les 3 proportions de O_2 considérées (0%, 0.5% et 1%), la production de l'atome O est fortement modifiée. La figure III.13 montre effectivement une évolution très similaire de l'énergie des électrons dans les trois cas conduisant à des énergies moyennes très proches mais qui décroissent légèrement avec l'augmentation de la concentration de O_2 entre 0 et 1% (voir la figure III.11). Cependant, malgré une énergie proche, la concentration des électrons varie fortement et passe par un maximum pour une concentration de O_2 de 0.5%. Ceci a un impact direct sur la concentration des autres espèces et de l'atome O en particulier qui atteint également un maximum pour 0.5% de O_2 . Pour mieux comprendre ce phénomène, les figures III.14 et III.15 détaillent le poids de chaque réaction dans l'évolution de la concentration des électrons pour une proportion de 0.5% et de 1% de O_2 (le cas 0% est lisible sur la figure III.10).

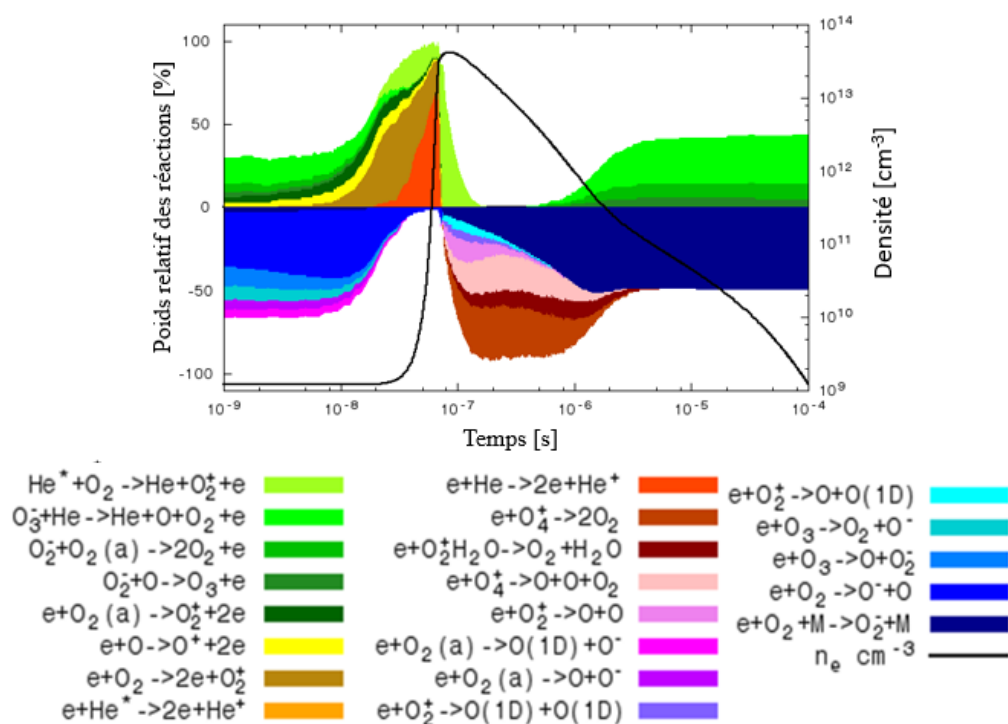


Figure III. 14. Poids relatif (en %) des réactions dans l'évolution de la densité des électrons avec 0.5% de O_2 .

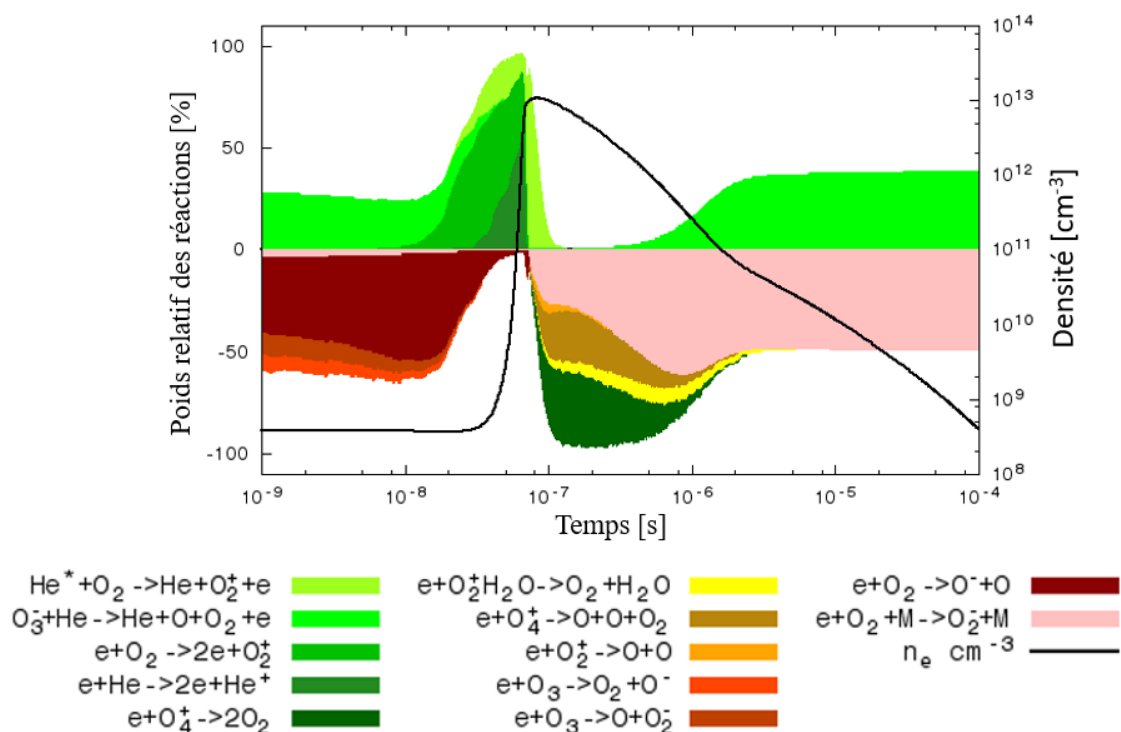


Figure III. 15. Poids relatif (en %) des réactions dans l'évolution de la densité des électrons avec 1% de O_2 .

Rappelons que dans le cas de 0% de O₂, l'augmentation de la concentration des électrons durant la phase de décharge était uniquement due à l'ionisation directe de He qui était ensuite entretenue par de l'ionisation Penning en partie contre-balançée par de la recombinaison électron-ion positifs. Les figures III.14 et III.15 montrent que l'ajout d'un faible pourcentage de O₂ a plusieurs conséquences. La première est de modifier la fonction de distribution des électrons (voir la figure III.9) rendant l'ionisation directe de He par impact électronique moins efficace malgré une concentration majoritaire de He dans les mélanges (98.5% pour 0.5% de O₂ et 98% pour 1% de O₂). Ceci s'observe sur les figures III.14 et III.15 où le poids de la réaction $e + \text{He} \rightarrow 2e + \text{He}^+$ diminue avec l'augmentation de la proportion de O₂ lors de la phase de décharge (zone de très forte croissance de la densité des électrons). Cette baisse d'efficacité est cependant compensée par l'ionisation directe de O₂ ($e + \text{O}_2 \rightarrow 2e + \text{O}_2^+$) et par l'ionisation Penning ($\text{He}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{He} + \text{O}_2^+ + e$) dont les poids respectifs augmentent avec l'augmentation de la concentration de O₂. Ainsi, à la sortie du tube en $z = 0$ cm, l'ionisation global des mélanges avec 0.5% et 1% de O₂ est plus efficace pour une quasi-même énergie des électrons. Cela conduit à des maximums de concentration d'électrons plus élevés à la fin de la phase de décharge avec 0.5% et 1% de O₂ qu'avec 0% de O₂.

Toutefois, l'ajout de O₂ conduit également à rendre le mélange plus électronégatif et à favoriser certaines réactions très efficaces de recombinaison électron-ion positif. Pour 1% de O₂, on constate que dès la fin de la phase de décharge (vers 80 ns), l'attachement à trois corps $e + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{M}$ (courbe rose sur la figure III.15) et les réactions de recombinaisons avec l'ion O₄⁺ (courbes vert foncée et beige) consomment très rapidement une part importante des électrons. En comparaison du cas 0% de O₂ (voir la figure III.10) où il existe une forte compétition entre un grand nombre de réactions de recombinaison électron-ion positif, l'ajout de 1% de O₂ favorise très clairement quelques canaux réactionnels de pertes d'électrons (attachement et recombinaison avec l'ion O₄⁺).

A 0.5% de O₂ dans le mélange, les pertes d'électrons sont un peu plus faibles (notamment par attachement électronique) qu'à 1% de O₂ et l'ionisation Penning un peu plus efficace ce qui conduit à un optimum dans la production d'électrons. Ceci a des conséquences directes sur la

concentration des espèces produites directement par impact électronique (dissociation directe de O_2 pour former le radical O par exemple).

III.4.2 Analyse des résultats en $z = 2$ cm

La position $z = 2$ cm correspond à une position sur l'axe du jet à 2 cm de la sortie du tube de quartz. A cet endroit le mélange gazeux est du type $\{(1-X\%) (98\%He-1\%Ar-Y\%O_2) + X\% \text{ d'air humide}\}$. La proportion $Y\%$ correspond soit à 0%, 0.5% ou 1% de O_2 . La proportion entre le mélange initial traversant le tube ($He-1\%Ar-Y\%O_2$) et l'air humide est un paramètre qu'il a fallu ajuster pour faire correspondre au mieux les résultats de simulation avec les résultats expérimentaux. Pour rappel (voir le §III.3.3), $X\%$ a été choisi à 3% et la composition détaillée des trois mélanges étudiés est donnée dans le tableau III.3. Dans la suite :

- 0% O_2 désignera le mélange 97% ($98\%He-1\%Ar-0\%O_2$) + 3% d'air à 50% d'humidité,
- 0.5% O_2 désignera le mélange 97% ($98\%He-1\%Ar-0.5\%O_2$) + 3% d'air à 50% d'humidité
- 1% O_2 désignera le mélange 97% ($98\%He-1\%Ar-1\%O_2$) + 3% d'air à 50% d'humidité.

Comme dans le cas $z = 0$ cm, les résultats sont présentés au bout de 10 impulsions de tension.

Comparaison modèle expérience

Les figures III.16 et III.17 comparent les résultats expérimentaux et de simulation pour les 3 cas de mélange en $z = 2$ cm et après 10 périodes d'activation par les ondes d'ionisation. Dans le modèle, les seuils de charge d'espace ont été adaptés de façon à faire correspondre au mieux la concentration simulée de l'atome d'oxygène avec les résultats expérimentaux. On constate que l'énergie moyenne simulée des électrons est à nouveau plus élevée que dans le cas expérimental (situation déjà rencontrée pour $z = 0$ cm). Cependant, dans les 3 cas de mélange, les rapports des niveaux des énergies simulés et expérimentaux sont identiques. On observe ainsi une légère décroissance de l'énergie moyenne des électrons lorsque la proportion de O_2 augmente.

Contrairement au cas $z = 0$ cm, on n'observe pas d'optimum de concentration de l'atome O. Sa concentration décroît de façon monotone avec l'augmentation de la proportion de O_2 .

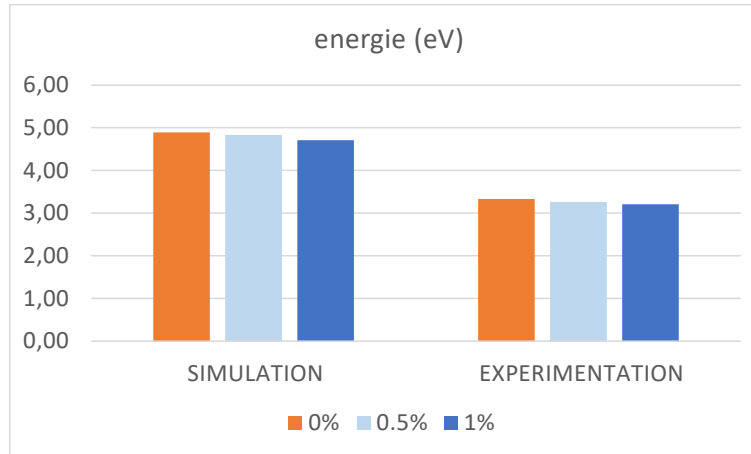


Figure III. 16. Energie moyenne des électrons pour différente proportion de O_2 en $z = 2$ cm (voir le tableau III.3). Comparaison modèle-expérience.

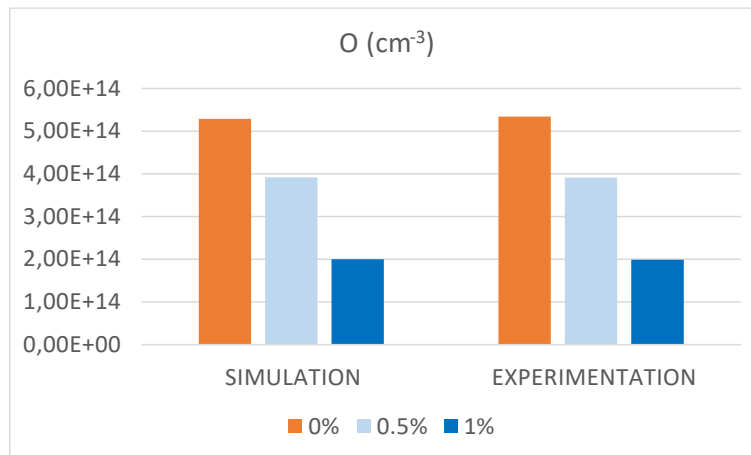


Figure III. 17. Concentration de l'espèce atomique O pour différente proportion de O_2 en $z = 2$ cm (voir le tableau III.3). Comparaison modèle-expérience.

Analyse de l'évolution de la concentration des électrons

Les figures III.18 et III.19 détaillent l'évolution de l'énergie et de la concentration des électrons dans les 3 cas de mélange. On constate sur la figure III.18 que l'énergie des électrons est quasiment identique quel que soit la proportion initiale de O_2 dans le mélange. Cependant, l'énergie gagnée par les électrons décroît légèrement avec l'augmentation de la proportion de

O₂ ce qui explique la légère décroissance de l'énergie moyenne observée sur la figure III.1. Ce résultat permet de conclure que les différences dans l'évolution de la densité des électrons (visibles sur la figure III.18 à gauche) sont directement liées aux variations de la proportion de O₂ dans le mélange, l'énergie des électrons n'étant quasiment pas impacté.

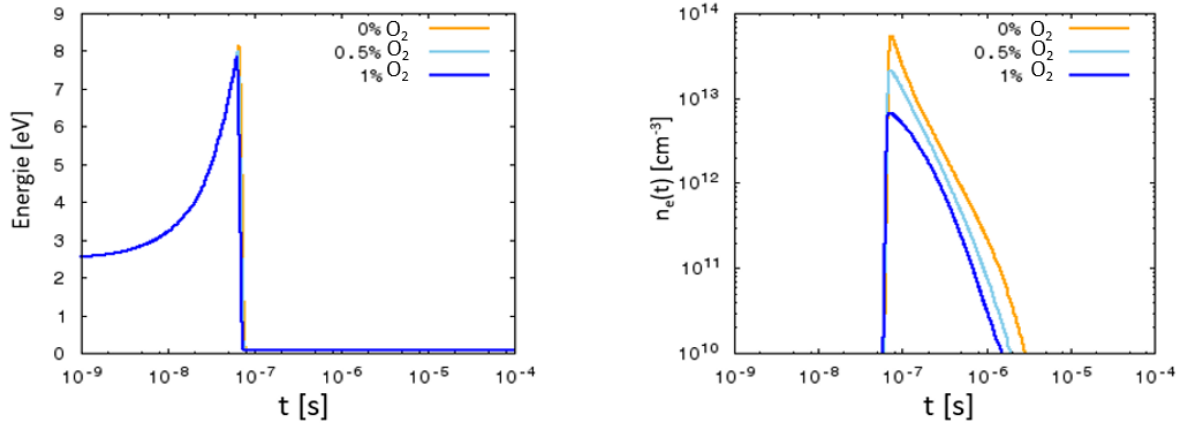


Figure III. 18. Comparaison de l'évolution de l'énergie des électrons (à gauche) et de la densité électronique (à droite) pour 3 proportions de O₂ (0%, 0.5% et 1%) en $z = 2$ cm.

La figure III.19 nous permet de comprendre pourquoi une augmentation de la concentration de O₂ entraîne une diminution de la concentration d'électrons en $z = 2$ cm. Cette figure est obtenue pour 1% de O₂ en $z = 2$ cm et est à comparer avec la figure III.15 fournissant les mêmes informations mais dans le cas 1% de O₂ en $z = 0$ cm. En fait, en $z = 2$ cm, l'augmentation de la concentration de O₂ favorise directement l'attachement électronique à 3 corps par la réaction $e + O_2 + M \rightarrow O_2^- + M$ qui intervient dès la chute d'énergie des électrons (après le passage de l'onde d'ionisation). Cette réaction est moins efficace dès que la concentration de O₂ baisse limitant de fait la consommation d'électrons. Par rapport au cas $z = 0$ cm, on constate également que les réactions de recombinaison électron-ion positif avec les clusters d'ions H₃O⁺OH, H₃O⁺H₂O et O₂⁺H₂O prennent le pas sur celles faisant intervenir l'ion O₄⁺, prédominantes dans le cas $z = 0$ cm et 1% de O₂ (voir figure III.15). Notamment, la réaction $e + O_2^+H_2O \rightarrow O_2 + H_2O$ participe vers 0.1 μs (10⁻⁷ s) à hauteur de 40% à la perte d'électrons suivi ensuite de la réaction $e + H_3O^+OH \rightarrow H + OH + H_2O$.

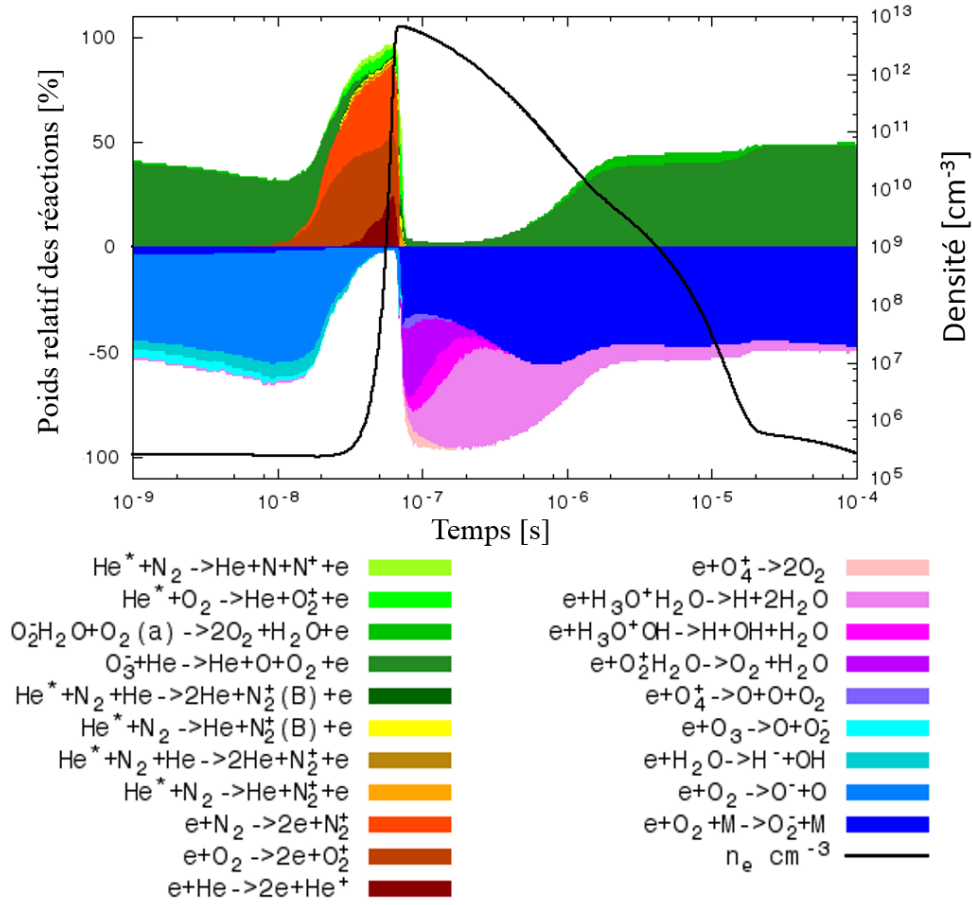


Figure III. 19. Poids relatif (en %) des réactions dans l'évolution de la densité des électrons en $z = 2$ cm avec 1% de O_2 .

Comparaison des résultats en $z = 2$ cm pour 0% et 1% de O_2

Contrairement au cas $z = 0$ cm, les concentrations des espèces en $z = 2$ cm varient de façon monotone entre 0%, 0.5% et 1% de O_2 . Nous avons donc choisi de ne comparer que les 2 cas extrêmes, c'est-à-dire 0% et 1% de O_2 . Les figures III.20 à III.23 montrent l'évolution des principales espèces (ions négatifs et positifs, espèces métastables et radicaux) en $z = 2$ cm après 10 impulsions de tension, à gauche pour 0% de O_2 et à droite pour 1% de O_2 .

Contrairement au cas $z = 0$ cm, les ions négatifs sont désormais présents (voir figure III.20). La concentration des ions O_2^- , O_4^- et $\text{O}_2\text{H}_2\text{O}$ augmente avec l'accroissement de la concentration de O_2 . Ces ions sont toutefois entièrement consommés avec 10 μs . Seule l'ion $\text{NO}_2\text{H}_2\text{O}$ persiste entre 2 impulsions de tension.

La présence d'humidité favorise la formation de cluster d'ions positifs (voir figure III.21). L'ion O_2^+ est rapidement consommé pour former le cluster $O_2^+H_2O$. Son maximum de concentration est légèrement décalé par rapport au maximum de concentration de l'ion O_2^+ . La formation de l'ion $O_2^+H_2O$ se fait au détriment de la formation de l'ion O_4^+ dont la concentration n'excède pas 10^{12} cm^{-3} . Avec 1% de O_2 et à la fin de la période (à 0.1 ms), seul le cluster d'ion H_3O^+OH est encore prédominant.

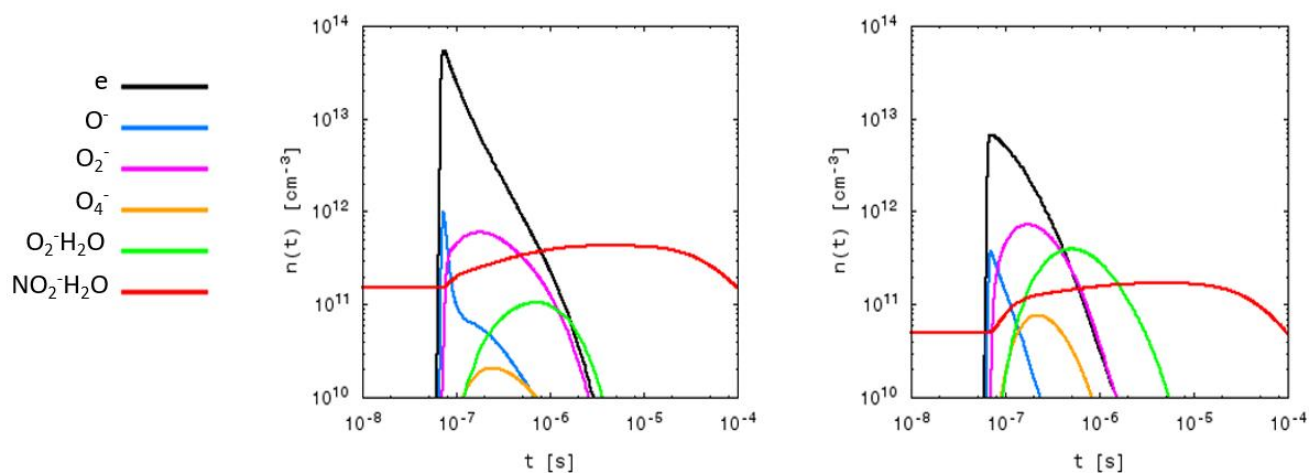


Figure III. 20. Comparaison de l'évolution des principaux ions négatifs pour 0% de O_2 (à gauche) et 1% de O_2 (à droite).

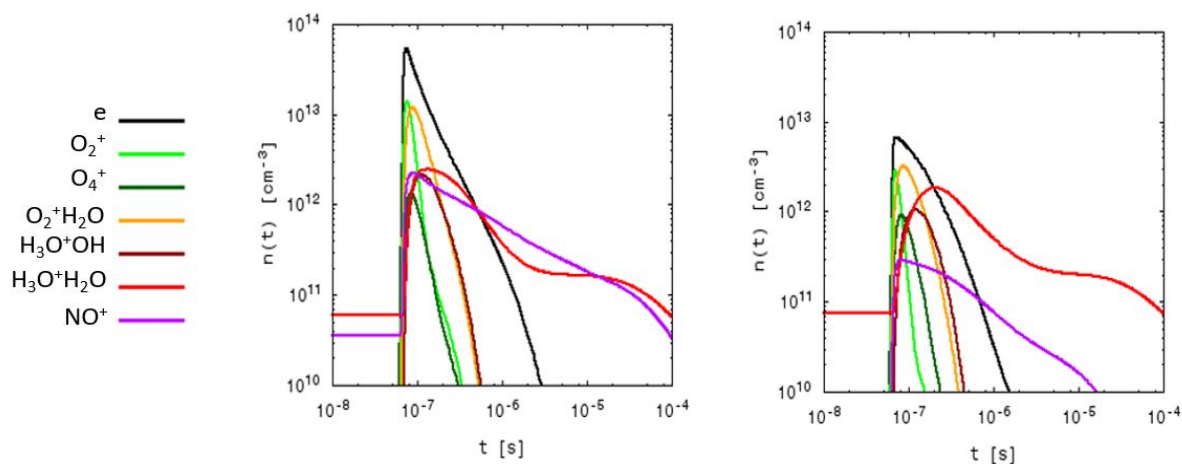


Figure III. 21. Comparaison de l'évolution des principaux ions positifs pour 0% de O_2 (à gauche) et 1% de O_2 (à droite)

On constate également sur la figure III.22 que, quelle que soit la proportion de O_2 , l'espèce métastable $O_2(a)$ s'accumule dans le mélange pour dépasser 10^{14} cm^{-3} . À l'exception de $O_2(b)$, la durée de vie des espèces métastables n'excède pas $10 \text{ } \mu\text{s}$. En dehors de $O_2(a)$ qui s'accumule entre 2 impulsions, entre 0% de O_2 et 1% de O_2 , les variations d'amplitudes des espèces métastables suivent la variation d'amplitude de la concentration des électrons. Cela vient essentiellement du fait que les espèces métastables sont créées directement par impact électronique avec les molécules majoritaires du gaz.

Enfin, la figure III.23, montre l'évolution des principales espèces neutres réactives. Globalement, ces espèces s'accumulent dans le mélange entre 2 impulsions de tension. La principale différence entre 0% de O_2 et 1% de O_2 est la prédominance de la concentration des oxydes d'azote dans le 1^{ier} cas et la prédominance de l'ozone dans le second cas. En effet, avec 0% de O_2 , la concentration des oxydes d'azote NO , NO_2 , N_2O et N_2O_5 dépassent 10^{14} cm^{-3} . Leur concentration totale est majoritaire à la fin de la période (suivi de O_3 et de H_2O_2). L'espèce atomique O est majoritaire entre $0.1 \text{ } \mu\text{s}$ et $10 \text{ } \mu\text{s}$ instant à partir duquel elle est consommée par la réaction à 3 corps $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ pour former de l'ozone (O_3). A 1% de O_2 , la concentration des oxydes d'azote chute en dessous de $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ et l' O_3 est l'espèce largement majoritaire dans le mélange. Dès $10 \text{ } \mu\text{s}$, l'augmentation de la proportion de O_2 favorise directement la conversion de l'atome O en O_3 qui devient l'espèce prédominante dans le mélange. Cette efficacité de conversion explique la décroissance de la concentration de l'atome O (voir les figures III.17).

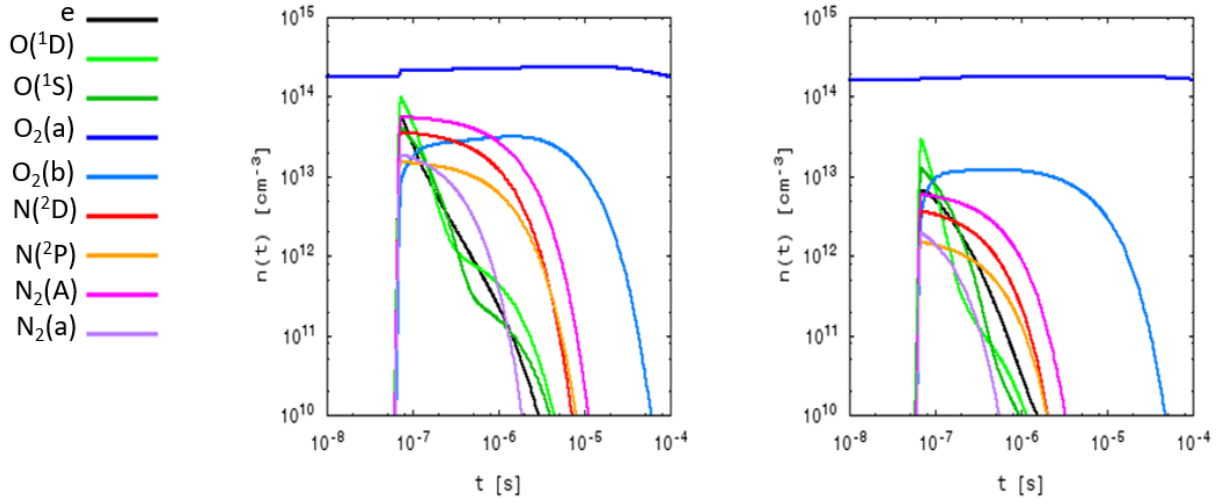


Figure III. 22. Comparaison de l'évolution des principales espèces métastables pour 0% de O_2 (à gauche) et 1% de O_2 (à droite).

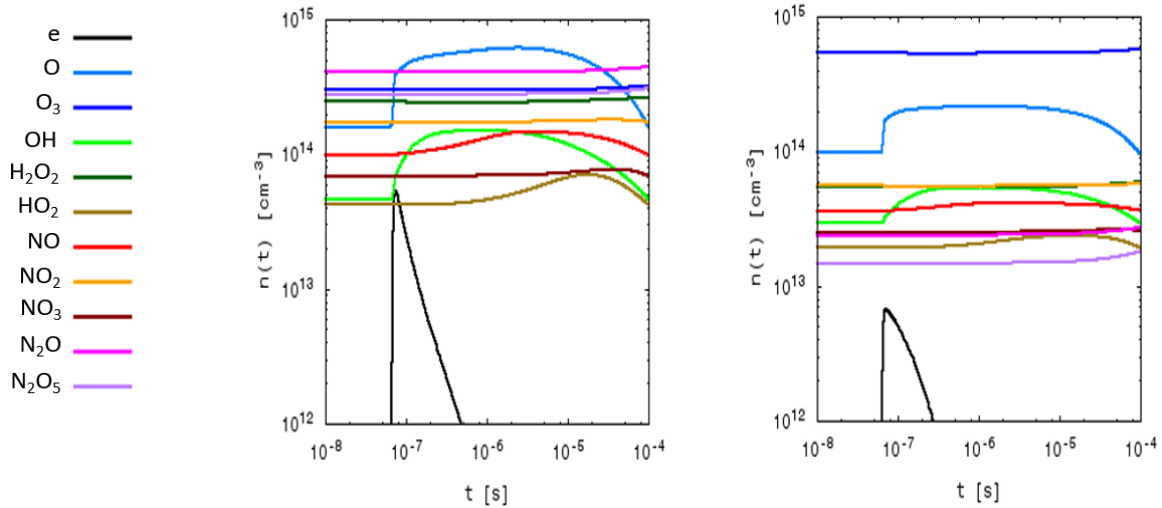


Figure III. 23. Comparaison de l'évolution des principaux radicaux pour 0% de O_2 (à gauche) et 1% de O_2 (à droite)

III.4.3 Evolution de la concentration des électrons le long de l'axe de propagation du jet

La figure III.24 montre comment varie la concentration des électrons le long de l'axe du tube pour un mélange initiale donné (proportion différente de O_2 dans le mélange initial He-1%Ar-Y% O_2). Autrement dit, les résultats donnent un aperçu de la concentration des électrons dans l'onde d'ionisation durant sa propagation dans le jet d'abord à la sortie du tube

en $z = 0$ cm puis à 2 cm de la sortie du tube. Il est intéressant de constater que la concentration d'électrons dans l'onde d'ionisation pour 0% de O_2 croît entre la sortie du tube ($z = 0$ cm) et durant sa propagation dans le jet tout au moins jusqu'à 2 cm. Dans les 2 autres cas (0.5% et 1%), la concentration des électrons dans l'onde d'ionisation diminue en passant de $z = 0$ cm à $z = 2$ cm.

En fait pour comprendre ce phénomène, il faut regarder la proportion totale de O_2 dans les mélanges $z = 2$ cm. La nomination 0%, 0.5% et 1% fait référence à la proportion initiale de O_2 dans le flux de gaz qui traverse le tube de quartz. En $z = 2$ cm, ce flux initial se mélange avec 3% d'air contenant également du O_2 (mais aussi du N_2 et du H_2O). Si on se réfère au tableau III.3, on a un total de :

- 0.587 % de O_2 en $z = 2$ cm (pour une proportion initiale de 0% de O_2)
- 1.087% de O_2 en $z = 2$ cm (pour une proportion initiale de 0.5% de O_2)
- 1.587% de O_2 en $z = 2$ cm (pour une proportion initiale de 1% de O_2)

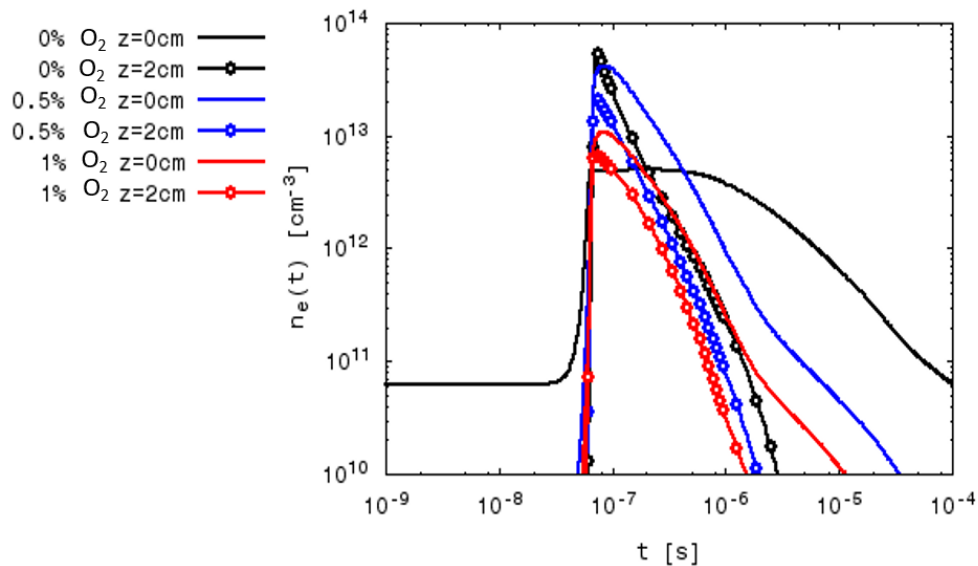


Figure III. 24. Evolution de la concentration des électrons le long de l'axe de propagation du jet en fonction de la concentration de O_2 initialement présente dans le mélange gazeux. Lignes pleines : $z = 0$ cm (sortie du tube), Symboles : $z = 2$ cm de la sortie du tube.

En terme de proportion totale, on constate que le cas $z = 2$ cm et 0% de O_2 (soit un total de 0.587% de O_2) est très proche du cas $z = 0$ cm et 0.5% de O_2 . Hors, l'expérience et la simulation ont montré qu'une proportion de l'ordre de 0.5% de O_2 conduisait à une optimisation de la production d'électrons (voir le §III.4.1). Ainsi, dans le cas 0% de O_2 (initialement présent), l'onde d'ionisation en se propageant dans le mélange hélium-air, peut rencontrer des conditions favorables à son développement et accélérer dans un premier temps lors de la sortie du tube. Ensuite, dès que la proportion de O_2 augmente le mélange acquiert de fortes propriétés électronégatives et consomme les électrons formés notamment par attachement à trois corps.

Ces effets peuvent toutefois être atténués en partie par les phénomènes de photo-ionisation de la molécule de O_2 à partir des espèces excités de l'hélium et de l'azote.

III.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de développer et de valider un modèle complet de la cinétique chimique d'un mélange gazeux activé par la traversé successive d'ondes d'ionisation dans les jets utilisant l'hélium comme gaz vecteur. Les résultats de la simulation ont permis de comprendre en détail l'évolution de concentration des différentes espèces et des électrons en particulier et d'analyser les résultats expérimentaux. L'optimisation de la production d'électrons et du radical O pour une concentration de 0.5% de O_2 s'explique par une ionisation totale par impact direct des électrons sur O_2 et He plus favorable, par une ionisation Penning qui maintient la production d'électrons juste après le passage de l'onde et par une concentration de O_2 suffisamment faible rendant moins efficace la perte d'électrons par attachement à trois corps. Au-delà de 0.5% de O_2 , l'attachement électronique et la recombinaison électron-ion positif limitent la croissance des électrons. L'ajout d'une faible proportion (3%) d'air humide dans le mélange induit la formation de clusters d'ions positifs qui favorisent la perte d'électrons par recombinaison. Enfin, l'augmentation de la proportion de O_2 renforce considérablement la production de O_3 le long du jet de plasma. Une faible proportion de O_2 permet d'obtenir une diversité plus importante de radicaux actifs incluant les oxydes d'azote et le H_2O_2 .

Par la suite, il sera intéressant de prendre en compte l'argon dans la cinétique chimique pour vérifier qu'il n'a que très peu d'influence sur les résultats. Rappelons toutefois, que l'argon est pris en compte pour le calcul de la fonction de distribution en énergie des électrons dans tous les mélanges considérés. Enfin, un important travail de réduction chimique sera nécessaire pour limiter le plus possible à la fois le nombre d'espèce et le nombre de réaction chimique à prendre en considération.

Chapitre IV : Simulation des jets de plasmas froids dans l'hélium sous COMSOL

IV.1. Introduction

L'étude bibliographique du chapitre II, nous a montré que les phénomènes physico-chimiques des jets de plasma froid sont très complexes à cause de la cinétique chimique d'interaction He-Air, des paramètres de la décharge qui varient à la fois avec la concentration He-Air et le champ électrique réduit et de la dynamique des ondes d'ionisation propageant de très forts gradients de densités et d'énergie dans un milieu dont la composition évolue. Ainsi, pour capturer les caractéristiques des ondes d'ionisation, la simulation nécessite un maillage spatial resserré sur de grandes distances, des pas de temps évolutifs, et une modélisation de l'écoulement gazeux pour estimer la variation de la concentration He-Air.

Par conséquent, et malgré de nombreuses études expérimentales sur les caractéristiques des jets de plasma, seuls quelques travaux de simulation ont déjà été entrepris en 1D et 2D pour étudier la phase de décharge (entre les électrodes) ou la phase de propagation des ondes d'ionisation (au-delà des électrodes). Dans ce cas, la prise en compte de l'effet du mélange est souvent négligée et une frontière nette He-Air est construite par hypothèse simplificatrice. Dans le cadre de ce travail, notre ambition est de construire à l'aide du logiciel COMSOL, une simulation 2D capable de suivre l'ensemble du développement de la décharge, de sa création entre les électrodes dans l'hélium pur, jusqu'à sa propagation à l'extérieur du dispositif c'est-à-dire dans un mélange He-Air.

Les études présentées dans le chapitre II nous ont toutefois montré que les échelles de temps d'écoulement du gaz et de la propagation des ondes d'ionisation sont très différentes ce qui nous permet de découpler ces deux phénomènes en modélisant tout d'abord l'écoulement du gaz d'hélium et d'estimer la variation de sa concentration lors de sa dilution dans l'air. Le paramètre d'entrée sera dans ce cas le débit initial d'hélium qui est généralement modifié par les décharges successives.

La section 2 de ce chapitre présente le modèle de l'écoulement du gaz et de la décharge. La troisième est dédiée à la validation du code et la quatrième présente les premiers résultats obtenus et les études paramétriques réalisées.

IV.2. Présentation du modèle

Comme on l'a déjà vu, les jets de plasmas sont une succession d'ondes d'ionisations qui peuvent être créées en appliquant un champ électrique pulsé entre deux électrodes entourant un tube diélectrique, lui-même traversé par un flux d'hélium qui s'ouvre à l'air ambiant.

Si on considère que des électrons germes se trouvent initialement dans le milieu, le champ électrique accélère ces électrons et une avalanche électronique se produit. Les électrons se déplacent d'une façon plus rapide que les ions positifs à cause de la différence de mobilité de ces deux types d'espèces. La nouvelle répartition de charges positives et négatives dans le milieu détruit la neutralité locale et une charge d'espace est créée. Par la suite, le champ électrique total, somme du champ électrique géométrique et du champ de charge d'espace, se déplace de proche en proche donnant naissance à une onde d'ionisation. Cela se répète à chaque pulse de tension appliquée sur les électrodes.

Simuler ce phénomène nécessite alors le couplage de trois aspects physiques : l'écoulement du gaz, la dynamique du plasma et l'électromagnétisme. Dans cette section, nous allons présenter le modèle construit à l'aide du logiciel COMSOL. Ce logiciel est basé sur la méthode des éléments finis (MEF) et permet d'approximer un problème physique gouverné par des équations aux dérivées partielles, par un problème qui possède un nombre fini de paramètres inconnus, issus de la discrétisation du problème initial. La MEF est basée sur l'introduction de fonctions de forme qui décrivent les formes possibles de la solution approchée dans chaque maille élémentaire du domaine de discrétisation.

IV.2.1. Le modèle de l'écoulement du mélange gazeux

D'après le chapitre II, nous savons que les ondes d'ionisation sont très dynamiques, se propagent avec des vitesses de l'ordre de 10^5 m.s^{-1} et ont une durée de vie de quelques centaines microsecondes. Leur vitesse est donc très supérieure à la vitesse de l'écoulement du gaz (quelques m.s^{-1} à 10 m.s^{-1}) ce qui nous permet de considérer que l'écoulement est statique sur l'échelle de temps de propagation des ondes. Cette hypothèse nous autorise une simulation de l'écoulement du mélange gazeux indépendamment de la simulation de la dynamique de la décharge électrique. Après avoir réalisé cette première simulation, on s'intéresse à la distribution spatiale de la fraction molaire d'hélium dans le mélange He-Air. Cette distribution est ensuite utilisée dans la simulation de la dynamique de la décharge électrique comme une donnée d'entrée notamment pour le calcul des coefficients de transport et de réactions.

Avant d'atteindre l'air, l'hélium s'écoule à l'intérieur d'un tube diélectrique et l'ensemble du dispositif et de la physique sont supposés présenter une symétrie de révolution autour de l'axe de symétrie du tube (axe z). Les équations différentielles sont donc exprimées puis résolues en fonction des coordonnées cylindriques (r, z) .

IV.2.1.1. Equation de continuité

Le mélange gazeux (hélium – air) est supposé incompressible. Cette hypothèse est vérifiée dans notre cas puisque le nombre de Mach noté Ma est petit devant l'unité.

$$Ma = \frac{u}{a} \quad (\text{IV.1})$$

- u est le module de la vitesse \vec{u} du mélange gazeux qui est de l'ordre d'une dizaine de m.s^{-1} au plus.
- a est la célérité du son qui est de l'ordre de 340 m.s^{-1} .

Par conséquent, et si l'on suppose que l'écoulement est statique, l'équation de continuité pour un fluide incompressible s'écrit :

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (\text{IV.2})$$

- $\vec{\nabla}$ est l'opérateur de dérivation spatiale.
- ρ est la masse volumique du mélange gazeux (kg.m^{-3}).

IV.2.1.2. Equation de Navier-Stokes

L'équation IV.2, d'inconnue ρ , ne peut être résolue qu'en connaissant le champ de vitesse \vec{u} . En régime statique et laminaire, l'équation régissant l'évolution de ce champ de vitesse est l'équation de Navier-Stokes :

$$\rho(\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\vec{u} = -\vec{\nabla}p + \eta \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \vec{u} \quad (\text{IV.3})$$

- p est la pression en Pascal (égale à la pression atmosphérique).
- η la viscosité du mélange.

IV.2.1.3. Equation de dilution de l'hélium dans l'air

L'hélium se dilue progressivement dans l'air via deux phénomènes, la convection liée au mouvement du mélange et la diffusion. L'équation permettant de simuler cette dilution s'écrit :

$$\vec{u} \cdot \vec{\nabla} c_{He} = \vec{\nabla} \cdot (D \vec{\nabla} c_{He}) \quad (\text{IV.4})$$

- c_{He} est la concentration d'hélium (mol.m^{-3})
- D est une estimation de la diffusion de l'hélium dans l'air égale $7.2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

Pour un débit de gaz donné à l'entrée du tube, le couplage des équations IV.2 à IV.4 permet de calculer la concentration c_{He} de l'hélium dans le tube et à l'extérieur du tube. Un résultat type, issu de la résolution des équations IV.2 à IV.4, est celui montré sur la figure III.3 du chapitre III. D'autres résultats seront présentés dans la suite.

IV.2.2. Le modèle de la décharge

La dynamique du plasma est modélisée à l'aide d'un modèle fluide d'ordre 1, couplant l'équation de Gauss-Maxwell avec les équations de transport des espèces chargées composant le plasma.

IV.2.2.1. Equation de Gauss-Maxwell

Le champ électrique est calculé à l'aide de l'équation de Gauss-Maxwell (en supposant que $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$ où V est le potentiel électrique) :

$$\vec{\nabla} \cdot \epsilon \vec{E} = \rho_c \quad (\text{IV.5})$$

- ϵ est la permittivité locale du milieu.
- ρ_c est la densité de charge d'espace telle que $\rho_c = \sum_s q_s n_s$ avec q_s la charge de l'espèce « s » du plasma et n_s sa densité.
- \vec{E} est le vecteur champ électrique.

IV.2.2.2. Equations de transport

L'évolution de la densité des espèces chargées « s » (pouvant être les électrons, les ions positifs et négatifs) est modélisée à l'aide d'une équation de transport :

$$\frac{\partial n_s}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\Gamma}_s = f_s \quad (\text{IV.6})$$

- n_s est la densité de l'espèce « s ».
- $\vec{\Gamma}_s$ est le flux de densité de l'espèce « s ».

- f_s sont les termes sources de cinétique chimique, c'est-à-dire les termes gouvernant la création et la disparition de l'espèce « s » par réaction chimique. Ces termes sont exprimés sous la forme d'une équation du type (III.2) exprimée dans le chapitre III.

Les flux de transport sont calculés à partir de l'approximation de dérive-diffusion :

$$\vec{\Gamma}_s = n_s \mu_s(E/N, c_{He}) \vec{E} - D_s(E/N, c_{He}) \vec{\nabla} n_s \quad (\text{IV.7})$$

- $\mu_s \left(\frac{E}{N}, c_{He} \right)$ est la mobilité de l'espèce « s » dépendant localement du champ électrique réduit $\frac{E}{N}$ et de la concentration d'hélium dans le mélange He-Air.
- $D_s \left(\frac{E}{N}, c_{He} \right)$ est le coefficient de diffusion de l'espèce « s ».

Enfin, l'accumulation de charge de surface σ_c à la surface du diélectrique est exprimée par :

$$\frac{\partial \sigma_c}{\partial t} = \sum \vec{u}_n \cdot q_s \vec{\Gamma}_s \quad (\text{IV.8})$$

- \vec{u}_n est un vecteur unité normal aux surfaces diélectriques.
- q_s est la charge électrique de l'espèce « s ».

On peut également noter que le flux d'électrons $\vec{\Gamma}_e$ à la surface du diélectrique est donné par l'équation IV.7 auquel s'ajoute un terme d'émission secondaire $-\gamma \vec{\Gamma}_{ip}$ où γ est le coefficient d'émission secondaire et $\vec{\Gamma}_{ip}$ le flux d'ions positifs dirigé vers la surface.

La résolution des équations IV.5 à IV.8 permet de suivre l'évolution des ondes d'ionisations dans un jet d'hélium à la condition que tous les paramètres de réaction et de transport soient connus.

Dans notre cas, ces paramètres dépendent tous de deux grandeurs, le champ réduit $\frac{E}{N}$ (où l'énergie moyenne \bar{E} qui est directement une fonction de $\frac{E}{N}$ dans l'approximation d'ordre 1) et la concentration d'hélium c_{He} .

IV.2.2.3. Les coefficients de réactions

Dans notre modèle, les coefficients des réactions utilisés sont extraits de la littérature ou calculés en fonction de l'énergie électronique moyenne et de la fraction molaire de l'hélium dans le mélange. L'équation utilisée pour le calcul de ces coefficients est l'équation III.10 du chapitre III.

IV.2.2.4. Les coefficients de transport

Les coefficients de transport utilisés dans notre modèle dépendent également de l'énergie électronique moyenne et de la fraction molaire de l'hélium dans le mélange. Tous ces coefficients sont calculés à partir de la résolution multi-termes de l'équation de Boltzmann [Yo-3].

Coefficient de diffusion des électrons

La Figure IV.1 présente le coefficient de diffusion réduit des électrons « ND_e » (N étant la densité du gaz) en fonction de l'énergie électronique moyenne pour différents mélanges He-Air.

Cette figure montre que :

- Pour un mélange donné d'He-Air, ND_e augmente avec l'énergie électronique moyenne. En fait, plus les électrons sont énergétiques, plus ils sont capables de diffuser dans le plasma.
- Pour une énergie donnée, la présence de l'air dans le mélange montre une décroissance du coefficient de diffusion des électrons suite à la dilution de l'hélium dans l'air. En effet, lorsqu'on ajoute de l'air dans l'hélium, on augmente la fréquence totale de collision du mélange qui devient supérieure à celle de l'hélium pur à cause de l'accroissement des

possibilités de collisions avec l'ajout de N_2 et O_2 . Ces collisions freinent la diffusion des électrons dans le plasma d'où la décroissance de ce coefficient de diffusion.

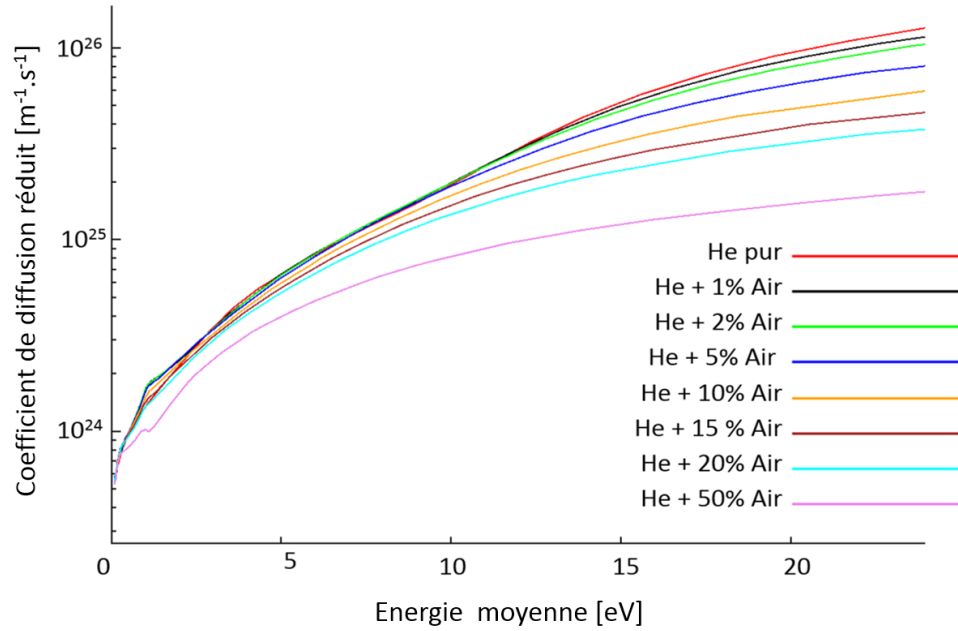


Figure IV. 1 . Variation de coefficient de diffusion réduit des électrons en fonction de l'énergie électronique moyenne pour l'hélium pur et dans des mélanges He-Air pour plusieurs pourcentages d'air.

Mobilité réduite des électrons

La mobilité des électrons « μ_e » est définie par le rapport entre la vitesse moyenne des électrons et le module du champ électrique :

$$\mu_e = \frac{\bar{v}_e}{E} \quad (IV.9)$$

- \bar{v}_e est la vitesse moyenne des électrons.
- E est le module du champ électrique.

La Figure IV.2 présente la mobilité réduite des électrons « $N\mu_e$ » (N étant la densité du mélange gazeux) en fonction de l'énergie électronique moyenne pour différents mélanges hélium -air.

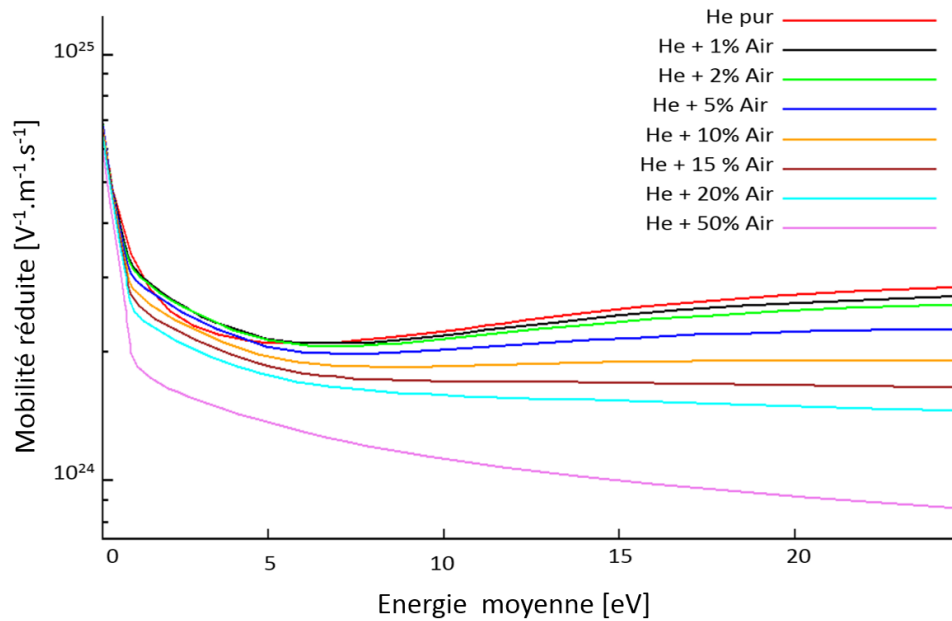


Figure IV. 2. Variation de la mobilité réduite des électrons en fonction de l'énergie électronique moyenne pour l'hélium pur et dans des mélanges He-Air pour plusieurs pourcentages d'air.

Cette figure montre que :

- La mobilité réduite des électrons dans l'hélium pur varie de façon non monotone en fonction de l'énergie électronique moyenne entre une valeur minimale de $2.5 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ et une valeur maximale de $2 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$.
- L'ajout d'air rend les électrons moins mobiles. Plus le pourcentage d'air augmente dans le mélange, plus la mobilité réduite des électrons diminue. En effet, la mobilité des électrons est inversement proportionnelle à la fréquence totale de collision. Lorsqu'on ajoute de l'air à l'hélium, on augmente alors la fréquence totale de collision à cause des processus inélastiques avec les molécules de N_2 et O_2 expliquant ainsi la baisse de la mobilité des électrons lorsque l'hélium est dilué dans l'air.

IV.3. Validation du modèle

Pour valider le modèle et la capacité du logiciel COMSOL à le résoudre, nous nous sommes mis dans les conditions expérimentales décrites dans la référence [Al-2] et simulées dans les travaux de *Jansky et al.* [Ja-3]. Les paragraphes suivants détaillent les conditions expérimentales et de simulations puis une étude comparative est faite avec les résultats issus de nos simulations.

IV.3.1. Description des conditions expérimentales [Al-2]

Le schéma du montage expérimental est présenté à la figure IV.3 (a). Le jet de plasma est généré à l'intérieur d'un tube de quartz de diamètre interne de 4 mm et externe de 6 mm. Deux électrodes annulaires entourent le tube de quartz, formant une configuration de type DBD. Une distance de 25 mm sépare les deux électrodes. Une source impulsionnelle de haute tension avec une fréquence de 20 kHz et une amplitude de tension de 6 kV est appliquée à une des électrodes et l'autre est reliée à la masse. La tension et le courant sur une impulsion sont représentés sur la figure IV.3 (b).

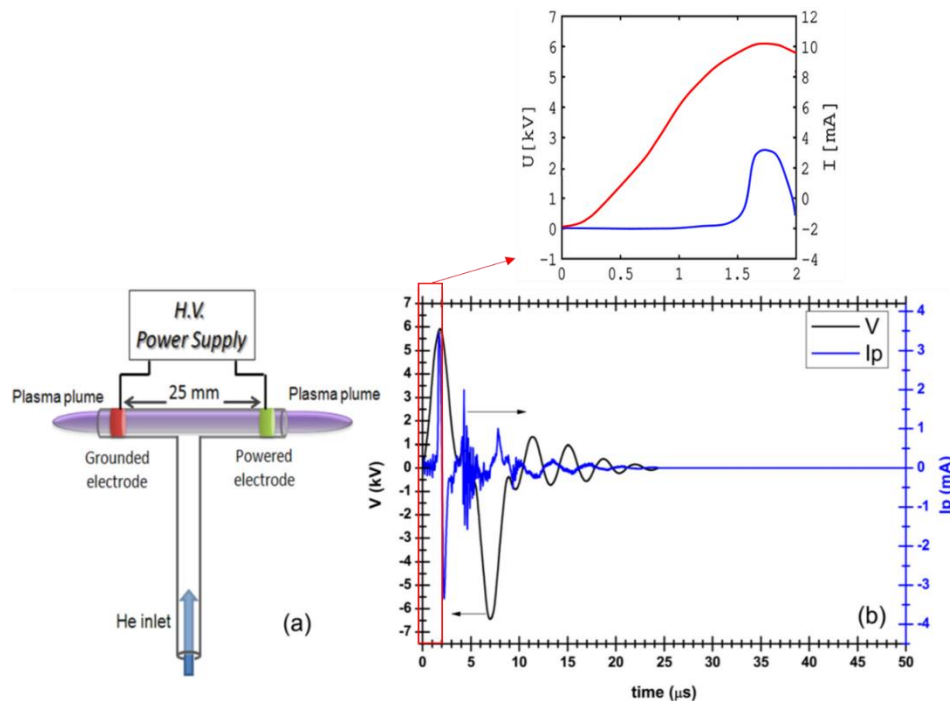


Figure IV. 3. (a) Schéma du montage expérimental et (b) exemple des signaux de tension et de courant mesurée sur une impulsion.

La configuration du tube (en forme de « T ») permet aux jets de plasma de sortir à la fois du côté de l'électrode haute tension et du côté de la masse.

IV.3.2. Description du modèle numérique [Ja-3]

Dans la référence [Ja-3], Jansky *et al.* utilisent le modèle fluide d'ordre 1 tel que décrit dans le § IV.2.2.2. Leur simulation est réalisée dans de l'hélium pur et un système de coordonnées cylindriques (x, r) est utilisé.

La figure IV.4 montre la géométrie du dispositif simulé qui correspond aux dimensions de l'expérience décrite dans [Al-2]. Il est composé :

- D'un tube de verre diélectrique de permittivité relative $\epsilon_r = 3.8$, d'un rayon interne de 0.2 cm et d'une épaisseur de 0.1 cm.
- De 2 électrodes enroulées autour du tube : une reliée à la haute tension (à droite) et l'autre reliée à la masse (à gauche). Les électrodes ont une largeur de 0.2 cm et sont placées à 0.3 cm des sorties du tube avec un espacement inter-électrode de 0.25 cm.

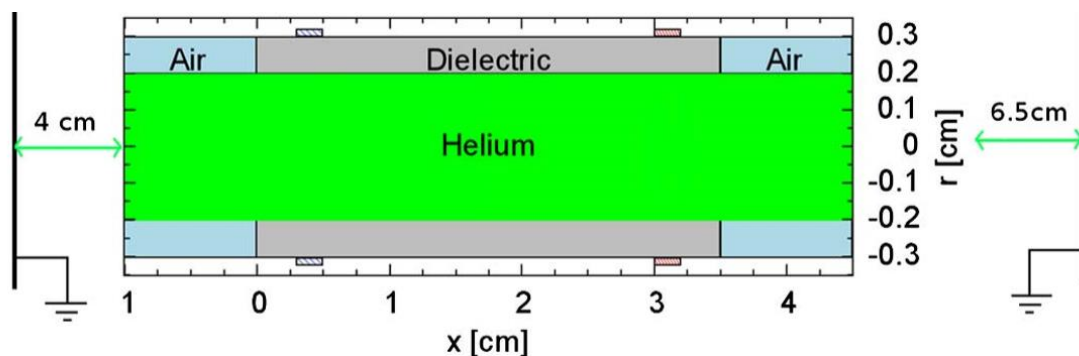


Figure IV. 4. Schéma de la configuration simulée dans [Ja-3] et reproduisant les conditions expérimentales de [AL-2]

Le modèle comprend des réactions dans l'hélium avec la présence d'azote (N₂) comme impureté à 0.1%. Le schéma réactionnel implémenté est décrit dans le tableau IV.1 :

Réactions	Coefficient de Réactions
$\text{He} + e^- \rightarrow \text{He}^+ + 2e^-$	$f(E/N)$
$\text{He} + e^- \rightarrow \text{He}^* + e^-$	$f(E/N)$
$\text{He}^* + e^- \rightarrow \text{He}^+ + 2e^-$	$f(E/N)$
$\text{He}_2^* + e^- \rightarrow \text{He}_2^+ + 2e^-$	$f(E/N)$
$\text{He}^* + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_2^* + \text{He}$	$2.0 \times 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
$\text{He}^* + \text{N}_2 \rightarrow \text{He} + \text{N}_2^+ + e^-$	$7.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{He}_2^* + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{He} + \text{N}_2^+ + e^-$	$7.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{He}_2^* \rightarrow 2\text{He} + h\nu$	$1.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$
$X^+ + e^- \rightarrow \text{products}$	$1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N}_2 + e^- \rightarrow \text{N}_2^+ + 2e^-$	$f(E/N)$
$\text{N}_2 + e^- \rightarrow \text{N}_2(\text{C}^3\Pi) + e^-$	$f(E/N)$
$\text{N}_2(\text{C}^3\Pi) + \text{N}_2 \rightarrow \text{products}$	$8.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{C}^3\Pi) + \text{He} \rightarrow \text{products}$	$1.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{C}^3\Pi) \rightarrow \text{N}_2(\text{B}^3\Pi) + h\nu$	$2.4 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$
$\text{He}^* + e^- \rightarrow \text{He} + e^-$	$4.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{He}^+ + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$	$6.5 \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
$\text{He}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{He}$	$6.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{He}^+ + \text{N}_2 + \text{He} \rightarrow \text{N}_2^+ + 2\text{He}$	$1.1 \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$

Tableau IV. 1. Liste des réactions chimiques prise en compte dans [Ja-3]

Les paramètres de transport (mobilité et diffusion) et les coefficients de réaction du modèle sont uniquement fonctions du champ électrique réduit local E/N. L'hélium est supposé être dans les conditions normales de température et de pression (10⁵ Pa, 300 K). Le coefficient d'émission secondaire est choisi à 0.1 et il est supposé qu'un fond continu d'électron de 10⁹ cm⁻³ règne à l'intérieur et à l'extérieur du tube (effet mémoire des décharges précédentes). Le front de montée de l'impulsion de tension est approximée par une fonction sinusoïdale $U_{app}(t) = U_{app,max} \sin\left(\frac{2\pi}{P}t + \frac{\pi}{10}\right)$ où $U_{app,max}$ est la valeur maximale de la tension égale à 6 kV et P (égale à 7 μs) est la période permettant d'approximer au mieux le front de montée de la tension expérimentale (t étant le temps).

IV.3.3. Présentation des résultats issus de la littérature

IV.3.3.1. Résultats de l'expérience [Al-2]

Les figures IV.5 et IV.6 montrent la distance parcourue par les ondes d'ionisation en fonction du temps pour le jet créé, respectivement, du côté de la masse et du côté de l'électrode haute tension. La structure radiale du jet de plasma, obtenue à différentes étapes de la propagation par imagerie

ICCD est également affichée. Les distances en ordonnées sont exprimées à partir de la sortie du tube ($z = 0$ cm référénçant la sortie d'un côté ou de l'autre du tube).

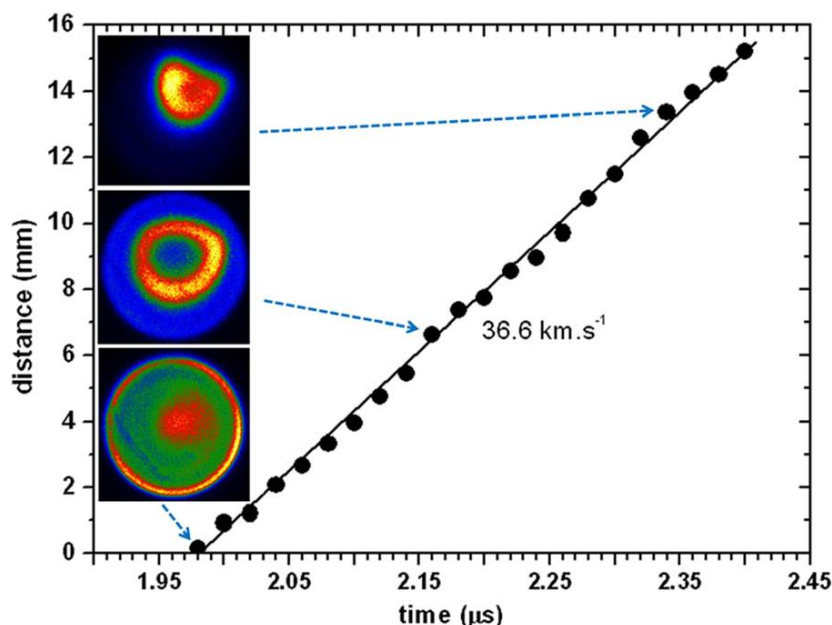


Figure IV. 5. Distance de propagation des ondes d'ionisation (référéncée par rapport à la sortie du tube fixée à $z = 0$ cm) en fonction du temps pour le jet de plasma extrait du côté de l'électrode de masse [Al-2]. Les images ICCD représentent le profil d'émission radiale de la tête du jet de plasma à trois étapes différentes de la propagation.

Sur la figure IV.5, on peut observer que le jet de plasma émerge du tube (coté électrode de masse) avec une structure annulaire et se propage à une vitesse constante de 36.6 km^{-1} jusqu'à une distance d'environ 15 mm.

En sortant du tube, le diamètre de l'anneau de plasma est égal à celui du diamètre intérieur du tube diélectrique (4 mm). En effet, les données expérimentales montrent que la décharge est amorcée à l'intérieur du tube pour ensuite se contracter vers l'axe du tube et former une onde d'ionisation. Lorsque l'onde d'ionisation se rapproche de la masse, elle prend une forme annulaire et devient une décharge de surface dont la propagation est entretenue grâce à l'émission secondaire. L'onde se propage ainsi sous l'électrode de masse puis le long du tube jusqu'à sa sortie. Une fois à l'extérieur du tube (après $z = 0$ cm), l'anneau d'émission caractérisant la forme de l'onde d'ionisation, se contracte au fur à mesure pour s'effondrer en une sphère avant de s'éteindre. Cette constriction régulière de l'anneau montre que la propagation se fait à l'interface

de la couche hélium-air (voir la figure III.3) ce qui donne au jet de plasma, vue de côté, la forme d'un pinceau allongé.

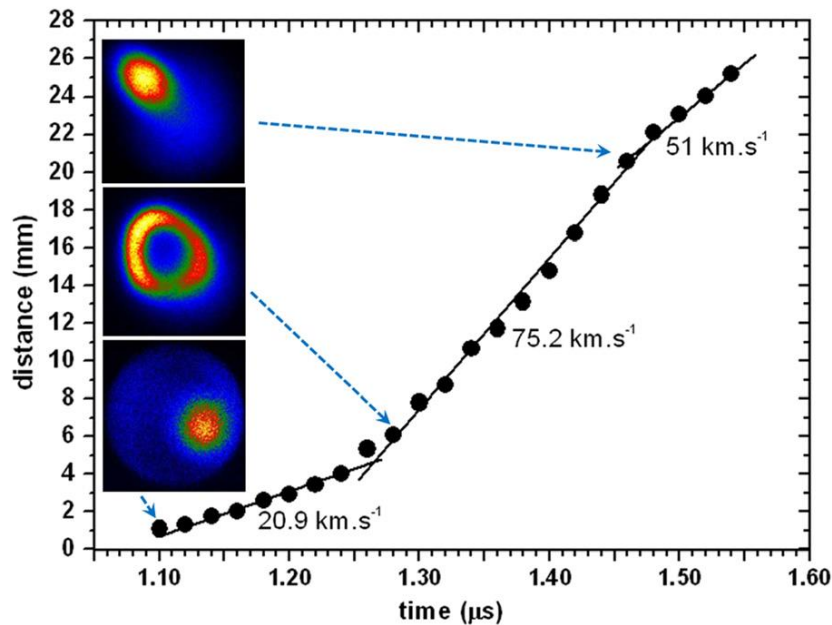


Figure IV. 6. Distance de propagation des ondes d'ionisation (référéncée par rapport à la sortie du tube fixée à $z = 0$ cm) en fonction du temps pour le jet de plasma extrait du côté de l'électrode haute tension [Al-2]. Les images ICDD représentent le profil d'émission radiale de la tête du jet de plasma à trois étapes différentes de la propagation.

La figure IV.6 montre que, contrairement à ce qui se passe au niveau de l'électrode de masse, l'onde d'ionisation émise du côté de l'électrode haute tension apparait à la sortie du tube avec une structure sphérique. Elle se propage à une vitesse plus faible de 20.9 km s^{-1} . Après la sortie du tube ($z = 0$ cm), l'onde se développe ensuite en une forme annulaire avec une augmentation brutale de la vitesse qui passe à 75.2 km s^{-1} . L'onde finit par ralentir à 51 km s^{-1} pour s'effondrer sous la forme d'une sphère après 26 mm. Contrairement aux ondes extraites du côté de l'électrode de masse, les ondes issues de l'électrode haute tension sont accélérées et décélérées ce qui peut s'expliquer par le changement de forme qu'elles subissent durant leur propagation à l'extérieur du tube. La forme annulaire de l'onde, acquise après la sortie du tube, peut être également attribuée au mélange He-Air, produisant un maximum d'intensité de rayonnement hors de l'axe de la propagation.

IV.3.3.2. Résultats de la simulation [Ja-3]

La figure IV.7 montre la densité des électrons et le champ électrique à l'intérieur du tube à $t = 0.9 \mu\text{s}$ dans les conditions de simulation décrite dans § IV.3.2.

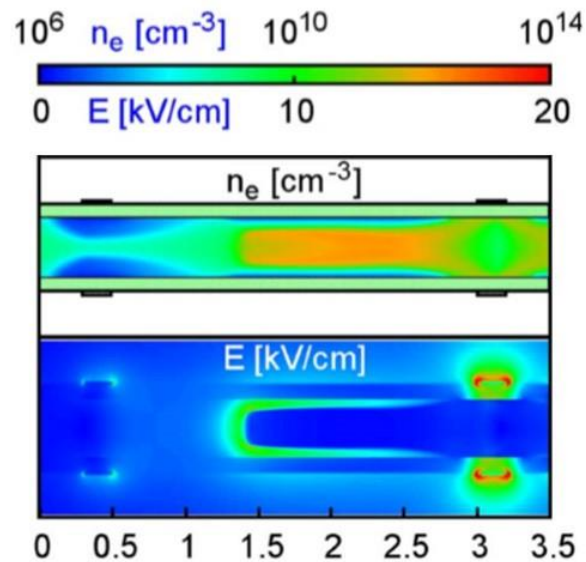


Figure IV. 7. Densité électronique et amplitude du champ électrique à $t = 0.9 \mu\text{s}$ et à l'intérieur du tube diélectrique [Ja-3]. L'électrode de masse est à gauche et l'électrode haute tension à droite.

La figure IV.8 montre les résultats de l'émission optique intégrée dans le temps à gauche pour l'expérience et à droite pour la simulation. L'intégration du flux de photon est effectuée par tranches de 40 ns pour l'expérience et 150 ns pour la simulation. Le flux de photons dans la simulation est calculé à partir de l'émission de l'espèce radiative $\text{N}_2(\text{C}^3\pi)$ alors que les mesures concernent l'émission totale.

Les résultats montrent qu'à l'intérieur du tube :

- La décharge s'amorce à partir de l'électrode haute tension (à droite) et se propage dans le tube vers l'électrode de masse (à gauche). Cela correspond à la propagation d'une onde de charge d'espace positive à l'intérieur du tube qui se propage dans le sens opposé de celui de la dérive des électrons (qui se déplacent de la masse vers l'électrode haute tension).

- L'onde d'ionisation se propage et se concentre tout d'abord le long de l'axe du tube, puis en se rapprochant de la masse s'ouvre pour prendre une forme annulaire.
- L'onde d'ionisation se propage avec un champ électrique maximal d'environ 12 kV.cm^{-1} dans le front de charge d'espace.
- La densité électronique atteint des valeurs de l'ordre de 10^{12} cm^{-3} dans le front de l'onde d'ionisation et reste du même ordre dans le canal de décharge.
- Les valeurs maximales de la densité électronique et du champ électrique sont situées hors de l'axe dès que l'on dépasse le milieu de l'espace inter-électrode.

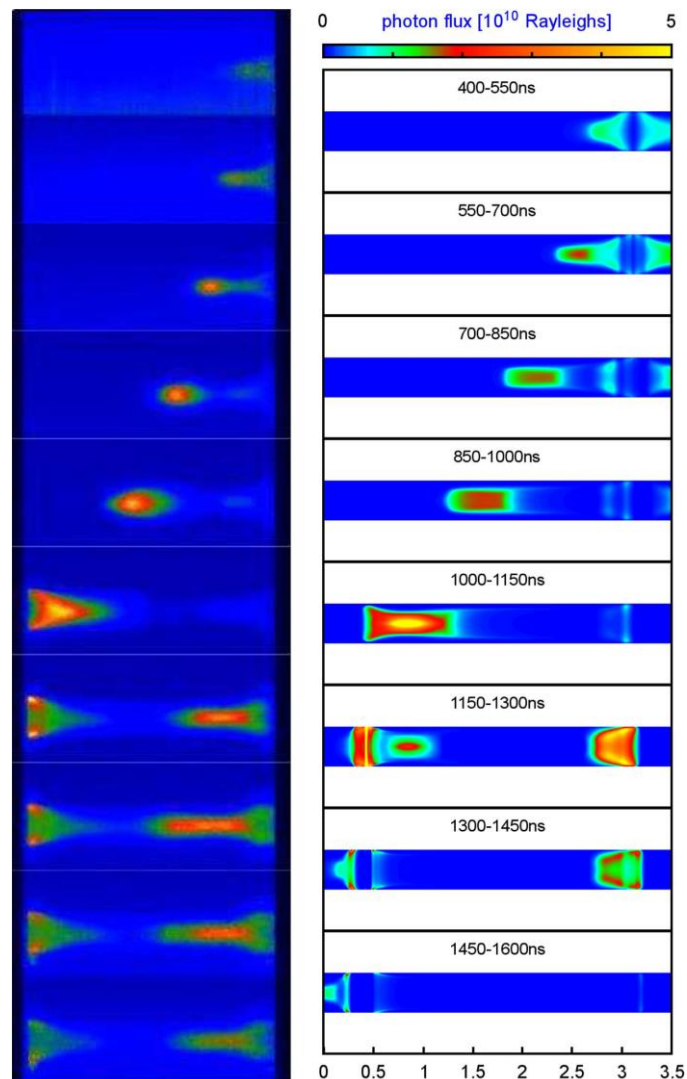


Figure IV. 8. Comparaison expérience (à gauche) et simulation (à droite) des émissions optiques à l'intérieur du tube entre les deux électrodes (voir le corps du texte pour plus de détail) [Ja-3].
L'électrode de masse est à gauche et l'électrode haute tension à droite.

La figure IV.9 montre l'évolution de la tension appliquée et du courant calculé pendant la propagation de la décharge entre les deux électrodes.

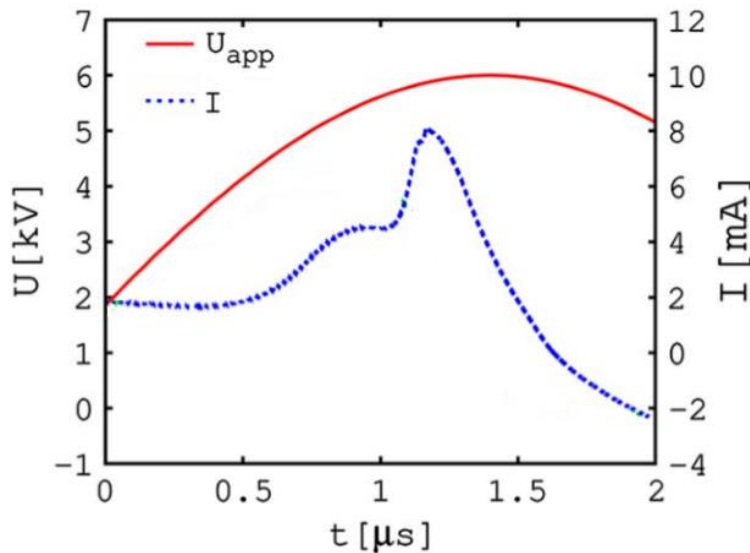


Figure IV. 9. Évolutions temporelles de la tension appliquée et du courant calculé [Ja-3]

On observe que :

- L'amplitude du courant calculé est supérieure à celle observée expérimentalement (8 mA contre environ 3.5 mA sur le front de montée en tension sur la figure IV.3).
- A $t = 0.5 \mu s$, le courant de décharge commence à augmenter, ce qui correspond à l'allumage de décharge. À ce stade, le dépôt de charges négatives sur la surface du tube commence à jouer un rôle et influence la répartition du potentiel à l'intérieur du tube.
- La courbe de courant calculé montre deux pics. Le premier pic de courant apparaît à $t = 0.9 \mu s$ lors de la propagation de la décharge entre les deux électrodes. Le deuxième pic de courant est observé à $t = 1.2 \mu s$ lorsque la décharge atteint l'électrode de masse. Ce pic de courant correspond à une forte augmentation des charges induites à la surface de l'électrode de masse en raison de la proximité de la charge d'espace positive transportée par l'onde.
- En raison de la continuité du courant, cette variation de courant capacitif est également observée dans le circuit externe.

IV.3.3.3. Confrontation avec nos résultats

Dans ce paragraphe, on représente les résultats de nos simulations sous COMSOL dans les conditions expérimentales et de simulations décrites ci-dessus.

Les courbes des évolutions temporelles de la tension appliquée et du courant calculé sont données sur la figure IV.10. La courbe de courant est à comparer avec celle donnée sur la figure IV.9 (calculs de *Jansky et al.* [Ja-3]) et sur la figure IV.3b (mesures expérimentales [Al-2]). La courbe de courant obtenue dans le cadre de nos calculs est assez similaire sur la forme à celle donnée sur la figure IV.9 mais avec des amplitudes environ 2 fois plus faibles. Le courant démarre avec des valeurs inférieures à 1 mA (au lieu de 2 mA sur la figure IV.9) et atteint un maximum de 4 mA (au lieu de 8 mA sur la figure IV.9). Malgré la différence d'amplitude, on constate que le maximum de courant est obtenu dans les 2 cas vers 1.3 μ s. On peut noter que les amplitudes obtenues dans le cadre de nos résultats sont plus en phase avec celles obtenues par les mesures (voir le zoom sur la figure IV.3b) puisqu'un courant maximum inférieur à 4 mA est observé sur le front de montée en tension. Dans notre cas, nous trouvons également une structure du courant en 2 pics distincts mais sur le second pic des oscillations de courant sont clairement visibles.

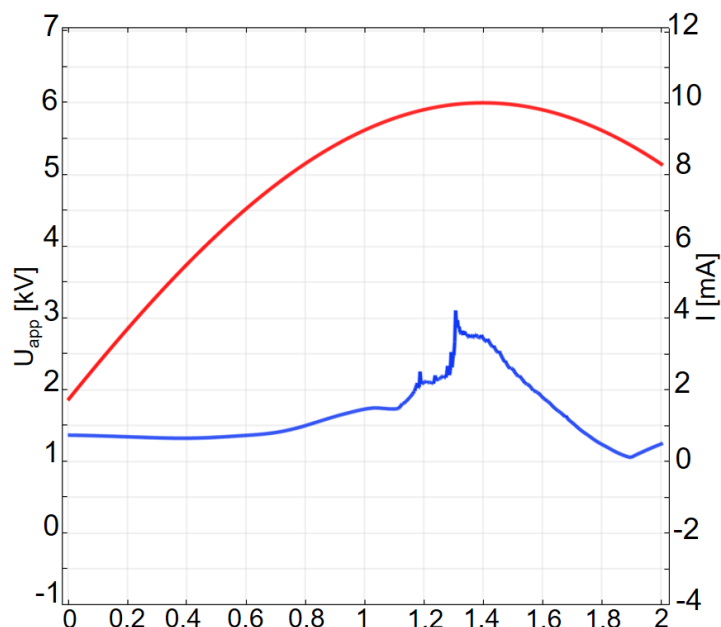


Figure IV. 10. Évolutions temporelles de la tension appliquée U_{app} et du courant I pour une tension maximale appliquée de 6 kV.

Les figures IV.11 et IV.12 montrent respectivement l'évolution temporelle de la densité électronique et du champ électrique entre 500 et 1600 ns (1.6 μ s). La décharge est générée à partir de l'électrode haute tension et se propage dans les 2 directions, vers l'intérieur du tube et vers l'extérieur (en sortant à la droite du tube). Vers 1000 ns, la densité des électrons est supérieure à 10^{12} cm^{-3} et le champ électrique dans front de l'onde d'ionisation est de l'ordre de 15 kV.cm^{-1} en dehors de l'axe de symétrie. Les profils de densité et de champ électrique ainsi que les amplitudes atteintes sont très similaires à ceux présentés sur la figure IV.7. Entre 1000 et 1200 ns, l'onde se scinde et devient annulaire. Cette transformation a un impact sur le courant de décharge qui croît durant ce laps de temps. Le courant atteint son maximum vers 1300 ns (1.3 μ s) lorsque l'onde rejoint l'électrode de masse. Le déplacement de la charge d'espace transporté par l'onde le long de la surface à une incidence directe sur le courant de déplacement capté par l'électrode de masse. Dès que la charge d'espace passe sous l'électrode, le courant se met à décroître. A partir de 1200 ns, la décharge se déplace le long de la surface du diélectrique. A 1600 ns, avant de sortir du tube, c'est une décharge de surface de forme annulaire qui arrive à l'extrémité du tube du côté de l'électrode de masse. Ceci est cohérent avec les observations expérimentales montrées sur la figure IV.5.

Les résultats obtenus à l'aide de la simulation COMSOL sont cohérents avec les résultats expérimentaux et les simulations déjà réalisées. Les confrontations montrent également que les résultats de simulation, bien que comparables, présentent des différences qui se répercutent directement sur le courant calculé.

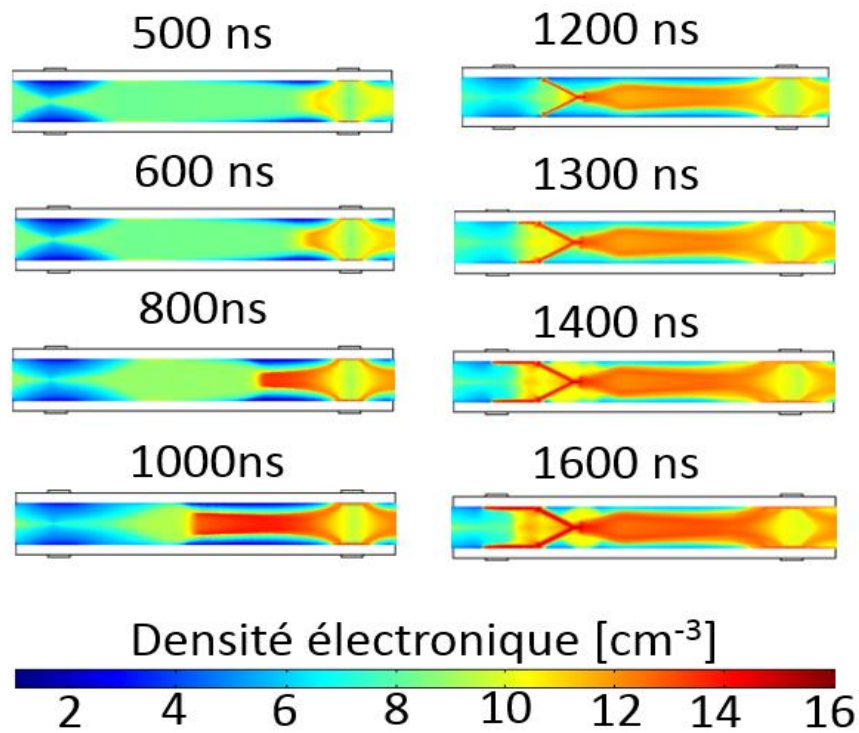


Figure IV. 11. Evolution temporelle de la densité électronique [cm^{-3}].

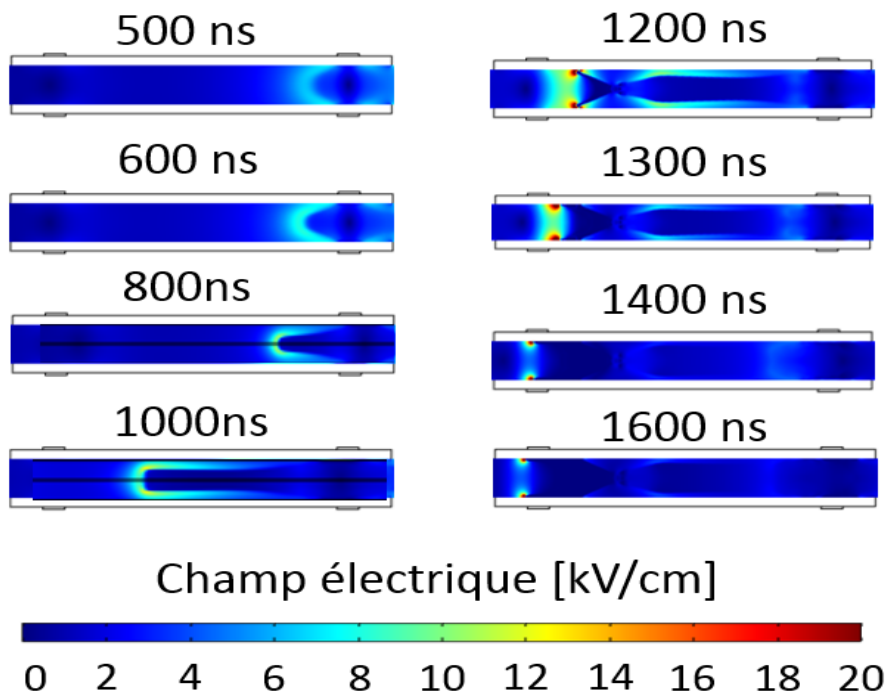


Figure IV. 12. Evolution temporelle du champ électrique.

IV.4 Modélisation de la propagation du jet à l'extérieur du tube

Les simulations suivantes se concentrent sur l'effet du mélange dans la propagation des ondes d'ionisation à la sortie du tube. L'idée est de partir d'une condition sans mélange puis progressivement d'augmenter la complexité pour étudier les effets de chaque paramètre physico-chimique.

IV.4.1 Conditions de simulation

La figure IV.13 nous montre la géométrie utilisée pour cette étude. L'électrode haute tension est à droite et l'électrode de masse à gauche. La configuration est très proche de la configuration expérimentale décrite dans la figure IV.3(a) à l'exception du fait que le tube ne possède qu'une seule sortie à droite et qu'une surface reliée à la masse est positionnée à 2 cm de la sortie du tube (cette surface existait déjà dans les conditions de simulation de la section IV.3.3 mais était éloignée de 6,5cm de la sortie du tube comme le montre la figure IV.4). Le rapprochement de la surface permet de considérer une surface cible rencontrée lors des applications où le jet de plasma sert dans le traitement de surface biologique notamment. Le tube de verre a une permittivité relative $\epsilon_r = 3.8$, son rayon interne est de 0,2 cm et son épaisseur de 0,1 cm. L'hélium est supposé être dans les conditions normales de température et de pression (10^5 Pa, 300 K). Le coefficient d'émission secondaire est choisi à 0,1 et il est supposé qu'un fond continu d'électrons de 10^9 cm^{-3} règne à l'intérieur et à l'extérieur du tube (effet mémoire des décharges précédentes). Le front de montée de l'impulsion de tension est approximée par une fonction sinusoïdale $U_{app}(t) = U_{app,max} \sin\left(\frac{2\pi}{P}t + \frac{\pi}{10}\right)$ où $U_{app,max}$ est la valeur maximale de la tension égale à 6 kV. P (égale à 7 μs) est la période permettant d'approximer au mieux le front de montée de la tension expérimentale (t étant le temps).

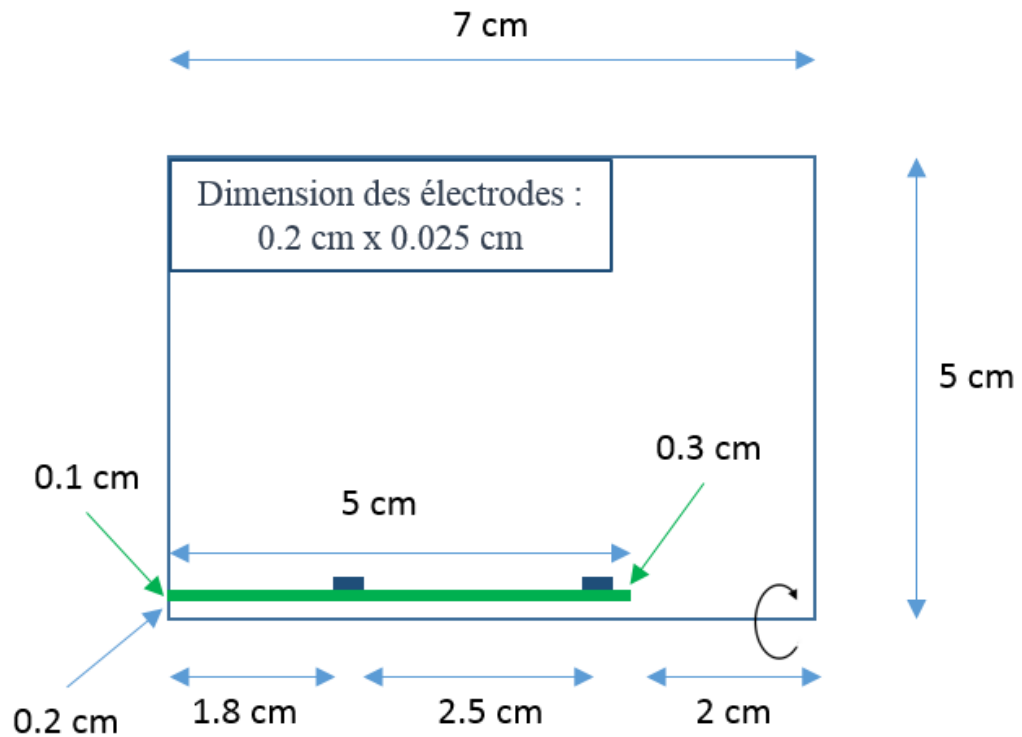


Figure IV. 13. Géométrie de la simulation utilisant un système de coordonnées cylindrique (r,z) .

A partir de cette configuration de base, 2 cas sont étudiés :

1^{ier} cas : On considère qu'entre la sortie du tube et la surface cible, il n'y a que de l'hélium pur.

2^{ième} cas : On suppose une dilution progressive de l'hélium dans l'air.

Cette dilution est obtenue à l'aide du modèle d'écoulement de la décharge d'écrit dans le §IV.2.1. La figure IV.14 présente la répartition de la concentration de l'hélium lorsque le débit initial d'hélium pur à l'entrée gauche du tube est de 2.2 L.min^{-1} .

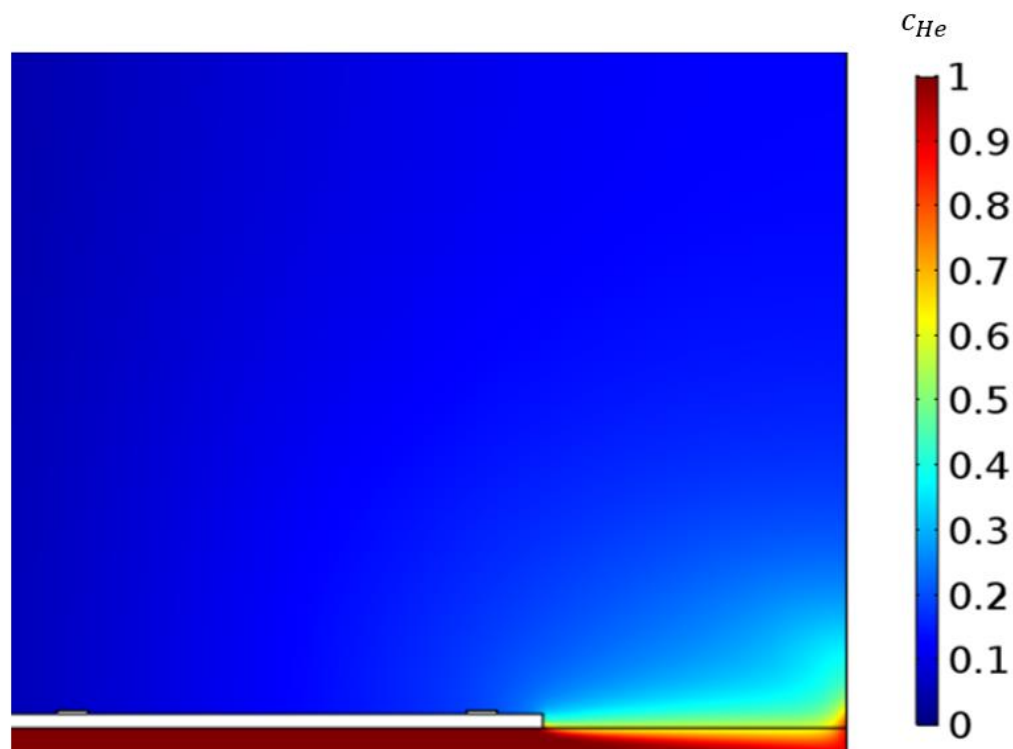


Figure IV. 14. Répartition de la concentration d'hélium lorsque le débit initial est de 2.2 L.min^{-1} .

Pour comprendre les effets de chaque paramètre, nous avons choisi dans un premier de supprimer dans notre cinétique chimique les réactions de type Penning entre un atome métastable d'hélium et une molécule de N_2 ou O_2 . En effet, l'étude bibliographique a montré que l'effet Penning influençait les résultats mais n'était pas initialement responsable de la structure en anneau des ondes d'ionisation. Les variations des fréquences d'ionisation en fonction du mélange restaient prédominantes. Ainsi, dans le cas 2 (c'est-à-dire lors la prise en compte du mélange), les coefficients de réactions et de transport sont exprimés (lorsque cela est possible) en fonction de l'énergie moyenne des électrons et de la concentration d'hélium dans le mélange. Le tableau IV.2 résume la réactivité simplifiée utilisée dans les 2 cas d'étude.

[m ³ /(s.mol)]	Cas 1	Cas 2
$e + He \rightarrow e + He^*$	$k_{ex}(\bar{\epsilon})$	$k_{ex}(c_{He}, \bar{\epsilon})$
$e + He \rightarrow 2e + He^+$	$k_i(\bar{\epsilon})$	$k_i(c_{He}, \bar{\epsilon})$
$e + He^* \rightarrow 2e + He^+$	$k_{istep}(\bar{\epsilon})$	$k_{istep}(c_{He}, \bar{\epsilon})$
$e + He^* \rightarrow e + He$	$2.6 \cdot 10^9 T_e^{0.5}$	$2.6 \cdot 10^9 T_e^{0.5}$
$e + He^+ \rightarrow He$	$3 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^9$
$He^* + He^* \rightarrow e + He + He^+$	$8.73 \cdot 10^8$	$8.73 \cdot 10^8$
$He^* + He \rightarrow e + He + He^+$	$9.44 \cdot 10^4$	$9.44 \cdot 10^4$

Tableau IV. 2. Cinétique chimique et coefficients de réaction utilisés dans les deux cas de simulation.

IV.4.2 Premiers résultats

Cas 1 : Propagation dans l'hélium pur

Les figures IV.15 et IV.16 présentent respectivement l'évolution de la densité des électrons et du champ électrique à la sortie du tube (du côté de l'électrode reliée à la haute tension) entre 0,35 μ s et 0,8 μ s.

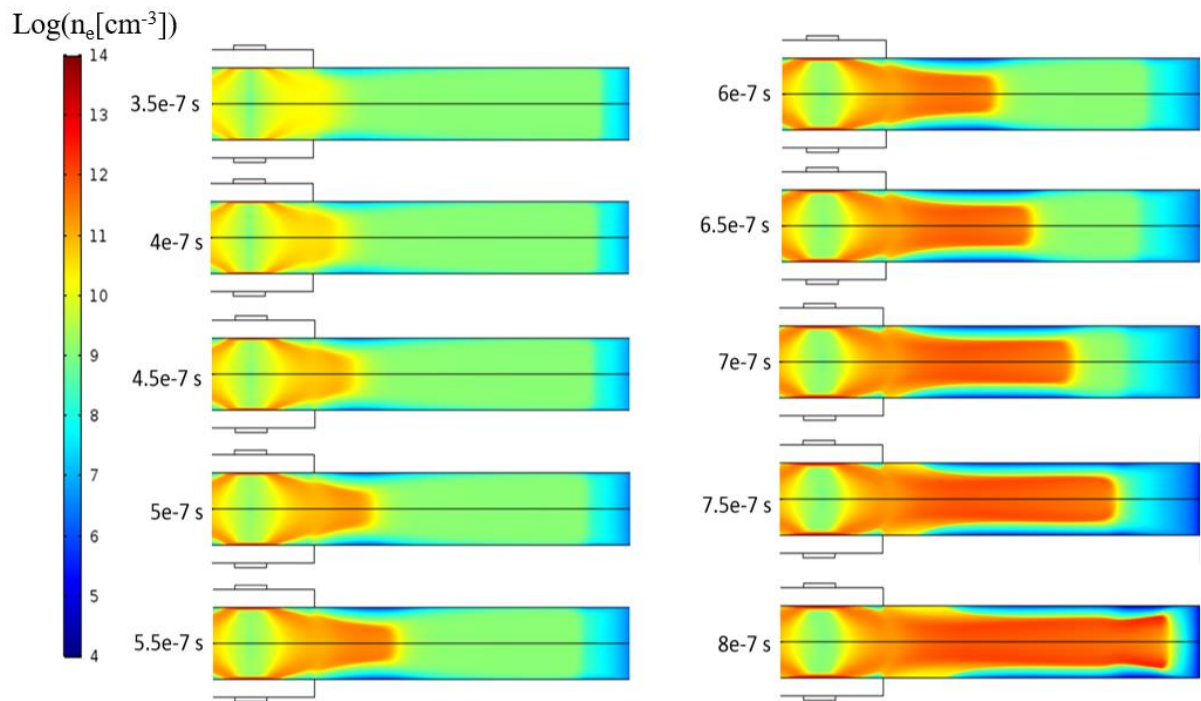


Figure IV. 15 . L'évolution de la densité des électrons $[\text{cm}^{-3}]$ à la sortie du tube dans le cas 1. Echelle logarithmique.

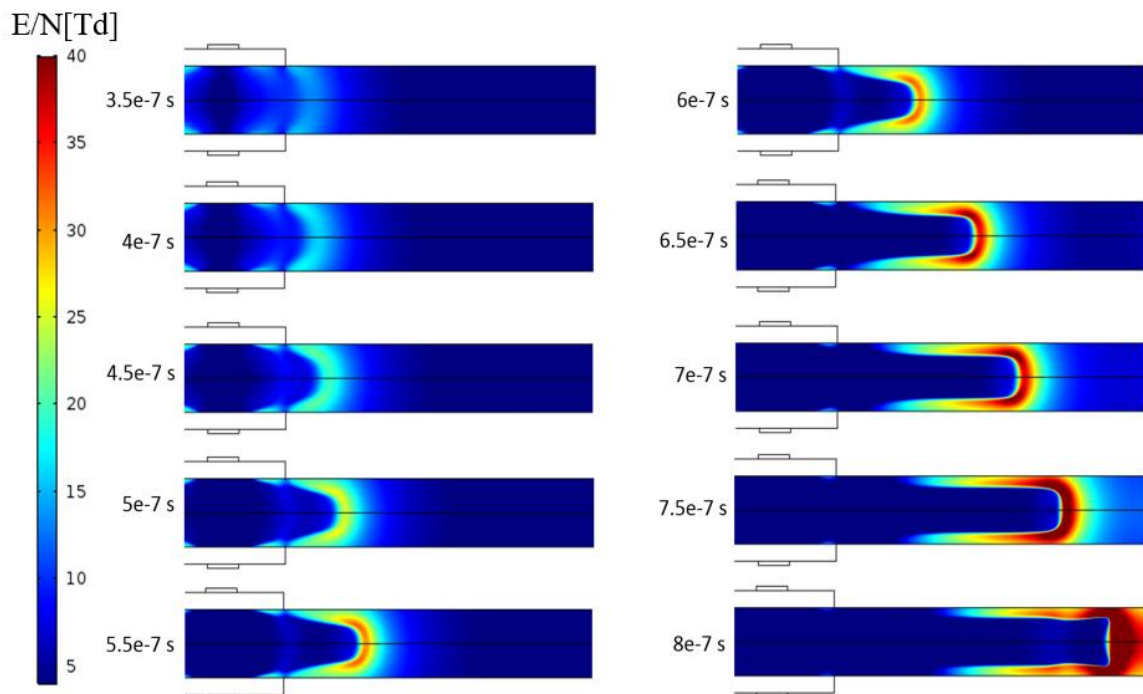


Figure IV. 16. L'évolution du champ électrique réduit $[\text{Td}]$ à la sortie du tube dans le cas 1

La figure IV.17 présente la variation de l'intensité et du potentiel électrique durant le même laps de temps.

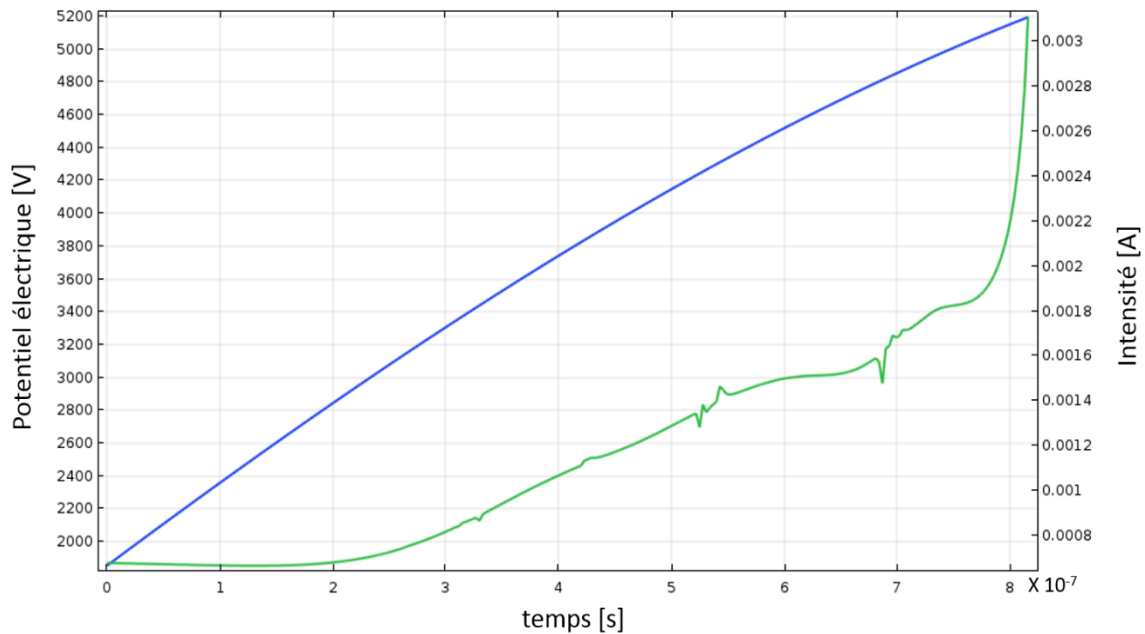


Figure IV. 17. La variation de l'intensité (courbe verte) et du potentiel électrique (courbe bleue) lors de la simulation dans le cas test 1.

La présentation des résultats se focalise sur la propagation de l'onde d'ionisation en dehors du tube. Il est important de noter que le comportement de l'onde formée dans le tube (non présenté ici) est très proche de celui décrit dans la section IV.3.3. Cependant, dans le cas 1, nous supposons qu'il n'existe pas d'impureté d'air et nous avons rajouté une surface reliée à la masse 2 cm devant la sortie du tube. Ces modifications ont des conséquences sur la courbe de courant qui montre que l'intensité croît plus vite et atteint 3 mA dès 0,8 μ s.

L'onde d'ionisation sort du tube avec une concentration d'énergie autour de l'axe de symétrie du tube comme cela a été observé dans les études expérimentales (voir la figure IV.6). Un canal de conduction se forme progressivement entre 3.5 μ s et 8 μ s avec une densité électronique de l'ordre de 10^{12} cm^{-3} et des champs électriques dans la tête du streamer dépassant les 40 Td ($\sim 10 \text{ kV.cm}^{-1}$) au bout de 8 μ s. L'excitation du gaz est légèrement supérieure à côté de l'axe de la décharge. On constate en effet que le maximum de champ électrique est un peu excentré de

l'axe de symétrie comme le montre les figures IV.16 entre 0.6 et 0.7 μs . Ceci conduit à une concentration d'électrons légèrement supérieur à coté de l'axe donnant une structure en anneau de l'onde d'ionisation. Par la suite, lorsque l'onde se rapproche de la surface, elle se scinde plus nettement. Dans cette configuration, la vitesse moyenne de propagation de l'onde peut être estimée à $4,5 \cdot 10^4 \text{ m.s}^{-1}$.

Cas 2 : Propagation du mélange He-Air

Les figures IV.18 et IV.19 présentent respectivement l'évolution de la densité des électrons et du champ électrique à la sortie du tube (du côté de l'électrode reliée à la haute tension) entre 0.35 μs et 0.65 μs . L'évolution de la concentration d'hélium dans le mélange est rappelée sur la figure IV.18 en haut à droite. La figure IV.19 présente l'évolution du champ électrique réduit à la sortie du tube de coté de l'électrode relié à la haute tension entre $3.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ et $6.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}$.

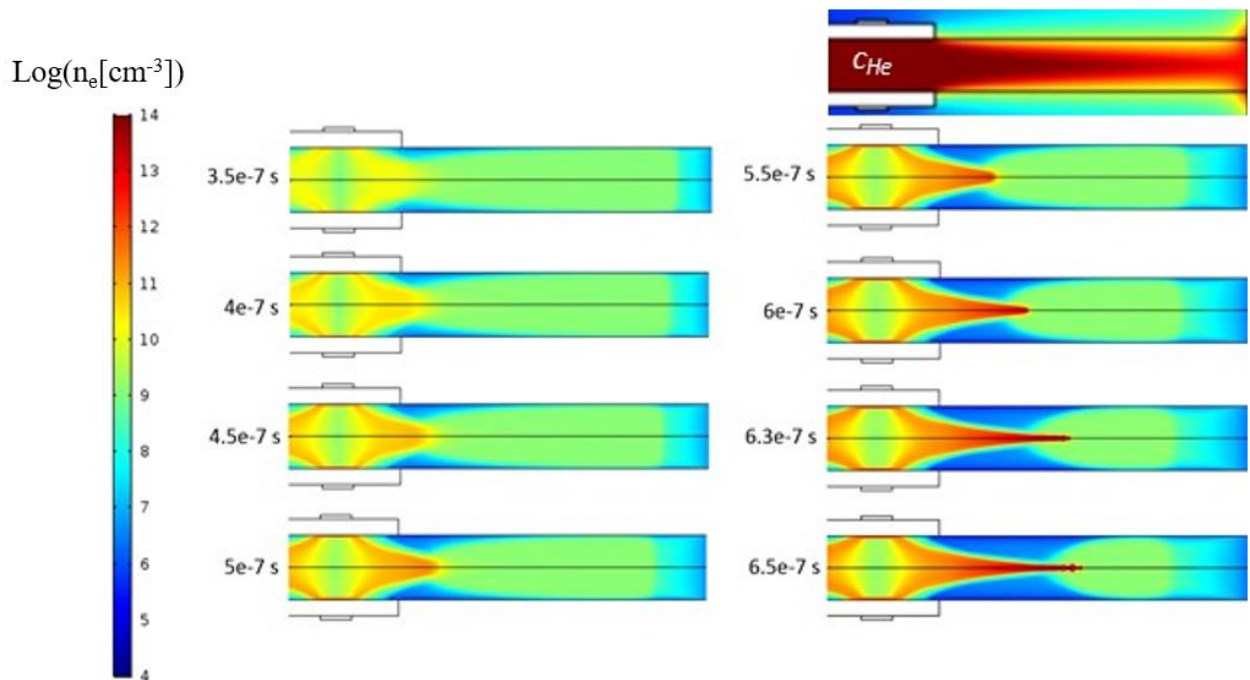


Figure IV. 18. L'évolution de la densité des électrons $[\text{cm}^{-3}]$ à la sortie du tube dans le cas 2 (Echelle logarithmique). L'image en haut à droite rappelle la distribution de la concentration d'hélium (voir figure IV.14)

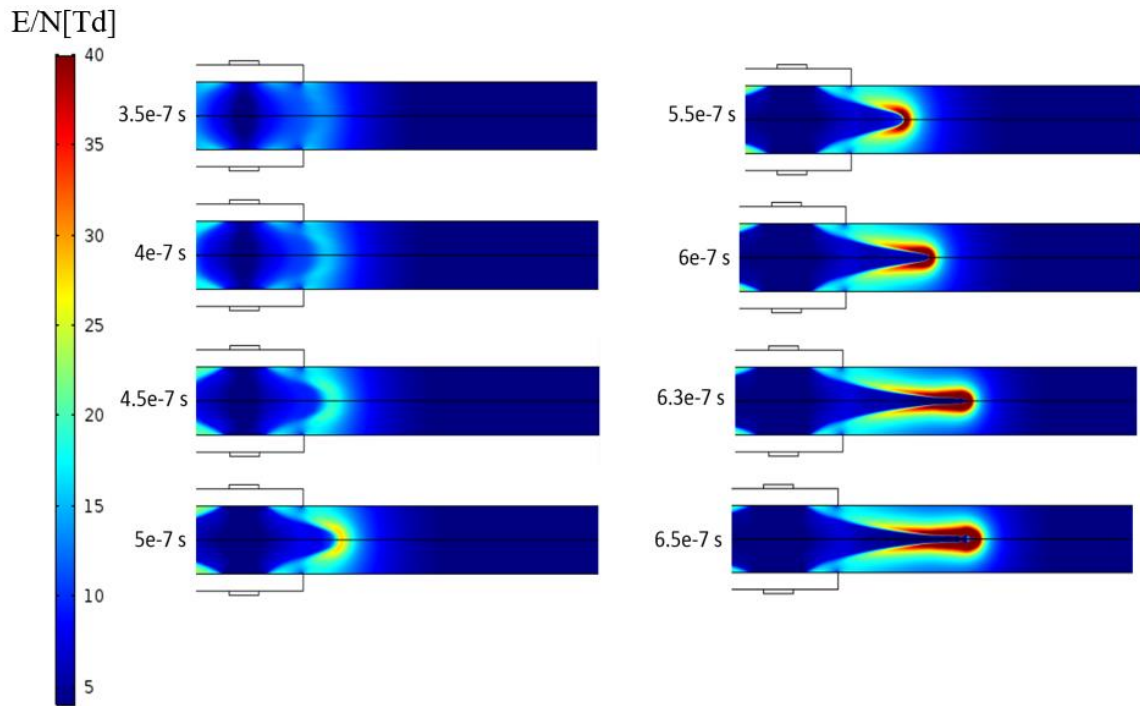


Figure IV. 19. L'évolution du champ électrique réduit à la sortie du tube dans le cas 2.

La figure IV.20 présente la variation de l'intensité et du potentiel électrique lors de la simulation.

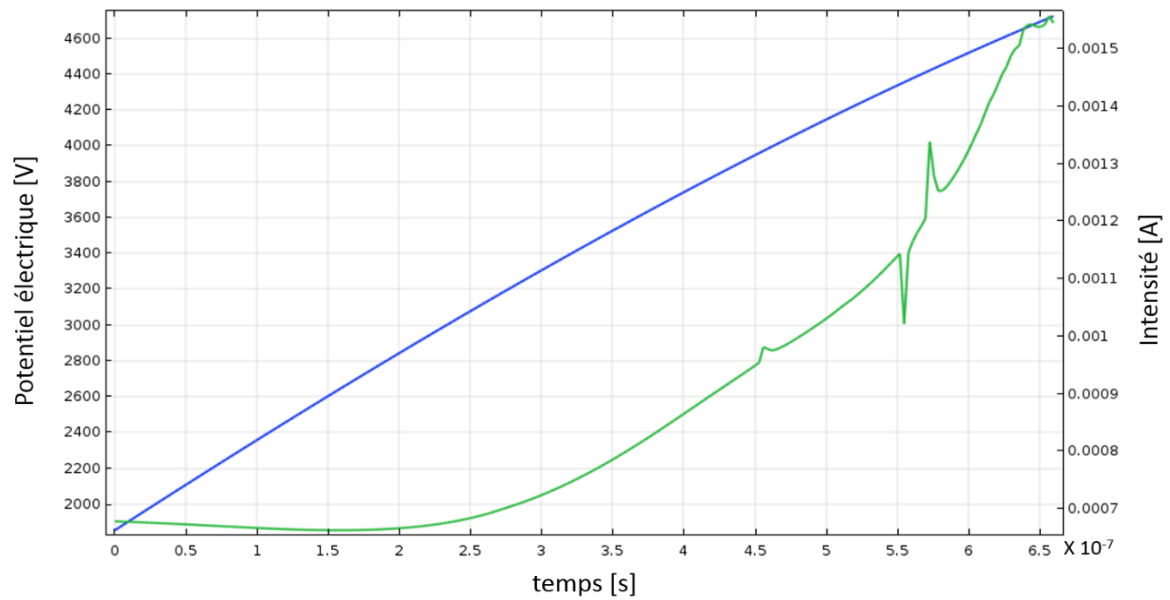


Figure IV. 20. La variation de l'intensité et du potentiel électrique (bleu) lors de la simulation dans le cas 2.

Les différences flagrantes existantes entre le cas 1 et le cas 2 sont la très forte constriction de l'onde d'ionisation et une augmentation significative de la concentration des électrons et du champ électrique. La différence de comportement apparaît dès les 1^{ier} instants de la propagation (voir les figure IV.15 et IV.18). Dans les 2 cas, l'onde d'ionisation se déplace de l'électrode haute tension vers la surface reliée à la masse, c'est-à-dire dans le sens de déplacement opposé à celui des électrons. Pour que l'onde se propage, il faut donc qu'il y ait suffisamment d'électrons germes en aval de l'onde pour entretenir les avalanches électroniques à l'avant de l'onde d'ionisation. Ces électrons germes proviennent du fond continu d'électron choisi initialement à 10^9 cm^{-3} et sur les cartographies de densité des figures IV.16 et IV.18, il apparaît en couleur vert-pomme. Dès 0,35 μs , on constate que la concentration d'électrons sur les bords et à la sortie du tube est plus faible dans le cas 2 que dans le cas 1 (voir les figures IV.15 et IV.18) alors que la distribution du champ électrique est identique. Cette différence, pour une même répartition de champ électrique, vient de la baisse de l'efficacité d'ionisation avec l'augmentation de la proportion d'air dès la sortie du tube (voir la concentration d'hélium sur la figure IV.18). Cet effet ne fait que se renforcer durant toute la propagation de l'onde d'ionisation. L'Efficacité d'ionisation étant réduite fortement dès la présence d'air ($\sim > 0.5\%$), les électrons dérive dans le champ électrique mais ne sont plus en capacité d'ioniser le gaz pour fournir les électrons germes nécessaire à la propagation de l'onde. Dans le cas 2, l'onde est très clairement guidée par la concentration d'hélium.

Il est important de noter, que bien que la physique ait été complexifiée pour se rapprocher des conditions de l'expérience par la prise en compte de la diffusion de l'hélium dans l'air, les résultats obtenus s'éloignent des observations expérimentales. L'onde se déplace sur moins de 1 cm, ne présente pas d'aspect annulaire après la sortie du tube et se concentre fortement vers l'axe du tube. Plusieurs tests ont été réalisés qui n'ont malheureusement pas permis la convergence de la solution sous COMSOL. Un premier test a consisté à augmenter le débit d'hélium pour accroître la proportion d'hélium dans le mélange et permettre à l'onde de se propager jusqu'à la surface. Cependant, le modèle d'écoulement du gaz n'a pas convergé au-delà d'un débit initial de 3 L.min^{-1} ce qui n'a pas eu d'effets significatifs sur la solution. Un second test a consisté à rajouter l'ionisation Penning en complexifiant progressivement la cinétique chimique. L'ajout du N_2 dans la cinétique (qui dans le cas 2 va au-delà de la présence

d'une simple impureté) a entraîné un accroissement considérable de la durée des calculs sur les tous premiers instants de la solution (au-delà des 15 jours) permettant de considérer également que la solution ne convergeait pas. Malgré plusieurs tests de paramétrage (sur les coefficients de réaction, la valeur du fond continue et les options numériques du logiciel) ces difficultés n'ont pas pu être surmontées.

On peut également noter que la prise en compte de la photo-ionisation et l'extension du modèle à l'ordre 2 en intégrant l'équation de conservation de l'énergie pourraient être des options à tester dans le futur.

IV.5 Simulation d'un dispositif expérimental de l'équipe

IV.5.1 Géométrie du dispositif et conditions de simulation

Deux électrodes métalliques sont enroulées autour du tube diélectrique et un potentiel constant de 5 kV est appliqué sur la première électrode et la seconde étant mise à la masse. La figure IV.21 montre la géométrie du dispositif plasma en utilisant un système de coordonnées cylindrique avec un axe de symétrie le long du tube diélectrique.

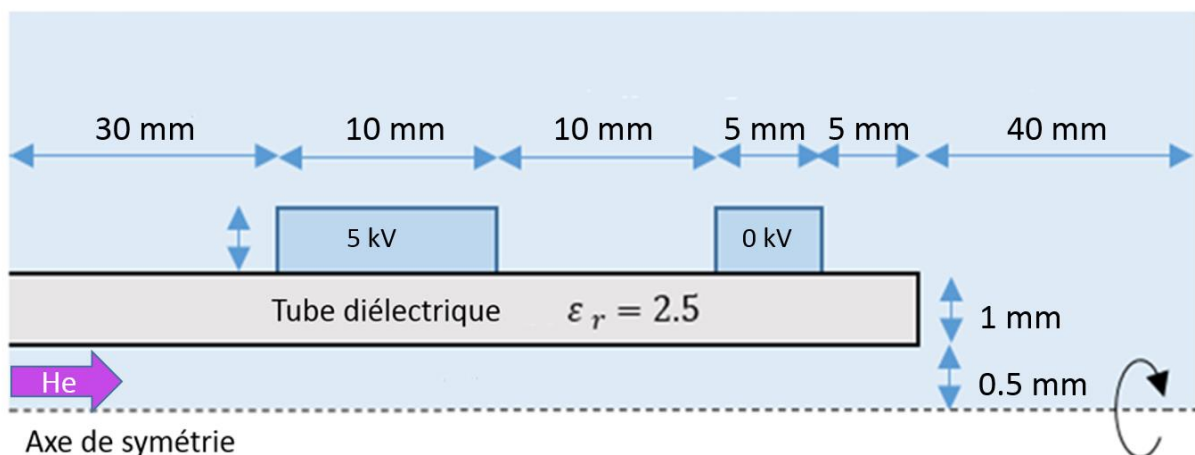


Figure IV. 21. La géométrie de la simulation utilisant un système de coordonnées cylindrique.

La simulation concerne la formation de la décharge dans l'espace inter-électrode jusqu'à la sortie du tube. Dans ce cas, le modèle comprend des réactions dans l'hélium pur tel que décrit pour le cas 1 dans le tableau IV.1 de la section précédente.

IV.5.2 Résultats

Les premiers résultats concernent la formation de la décharge entre les électrodes et sa propagation jusqu'à la sortie du tube.

D'après les résultats affichés sur la figure IV.22, à 0 ns, le champ électrique sous les électrodes est égal à zéro à cause de la forme annulaire des électrodes (qui forment des cages de faraday) mais il est maximal sur les bords de l'électrode reliée à la haute tension avec une valeur de l'ordre de 30 Td. Cette amplitude de champ électrique est suffisante pour générer des processus d'ionisation élevés. La densité électronique augmente en raison des avalanches électroniques devant l'électrode reliée à la haute tension (voir figure IV.23 entre 30 et 40 ns). Les électrons se déplacent vers l'électrode reliée à la haute tension laissant derrière eux une charge d'espace positive qui déforme le champ géométrique. À 40 ns, le champ électrique maximum est deux fois plus élevé qu'au début de la simulation (~ 60 Td au lieu de 30 Td). Une onde d'ionisation se forme autour de l'axe de symétrie et se propage vers la masse.

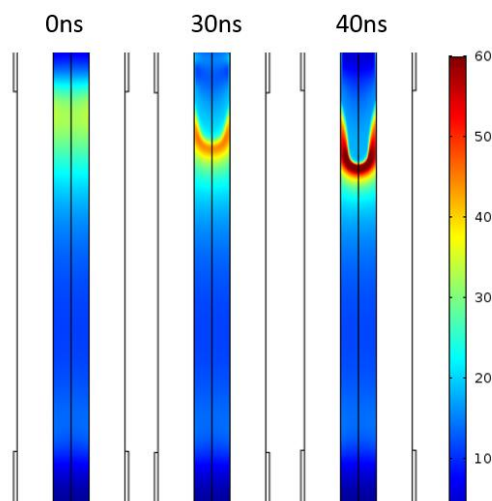


Figure IV. 22. L'évolution du champ électrique réduit (Td) entre les électrodes. L'électrode haute tension est en haut et l'électrode de masse en bas.

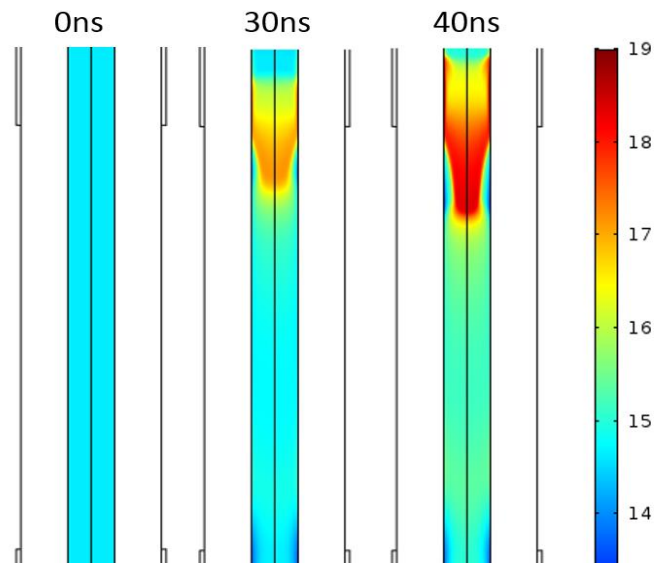


Figure IV. 23. L'évolution de la densité des électrons (m^{-3}) entre les électrodes (échelle logarithmique). L'électrode haute tension est en haut et l'électrode de masse en bas.

Après avoir atteint la masse, l'onde d'ionisation à 100 ns s'élargit et touche la surface interne du tube. En raison des processus électroniques d'émission secondaire, une décharge de surface en forme d'anneau se forme et se propage sous la masse entre 100 ns et 140 ns (voir figure IV.24 et 25). La densité électronique et le champ électrique réduit restent suffisamment élevés pour amener cette onde jusqu'à la sortie de l'électrode puis au bord du tube diélectrique à 300 ns.

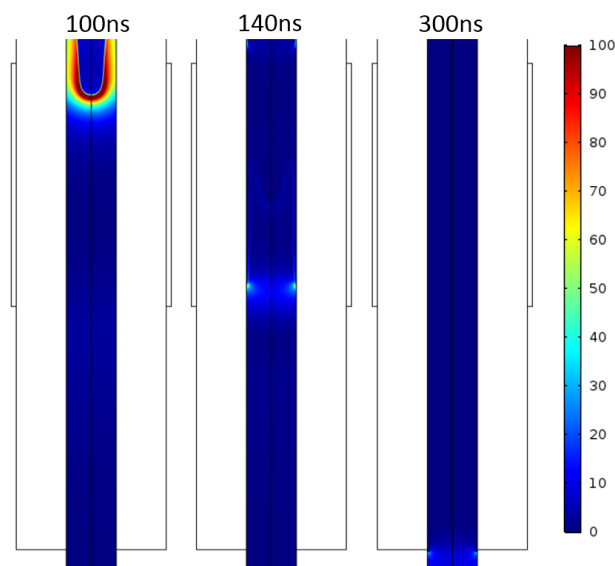


Figure IV. 24. L'évolution du champ électrique réduit (Td) entre la masse et la sortie du tube.

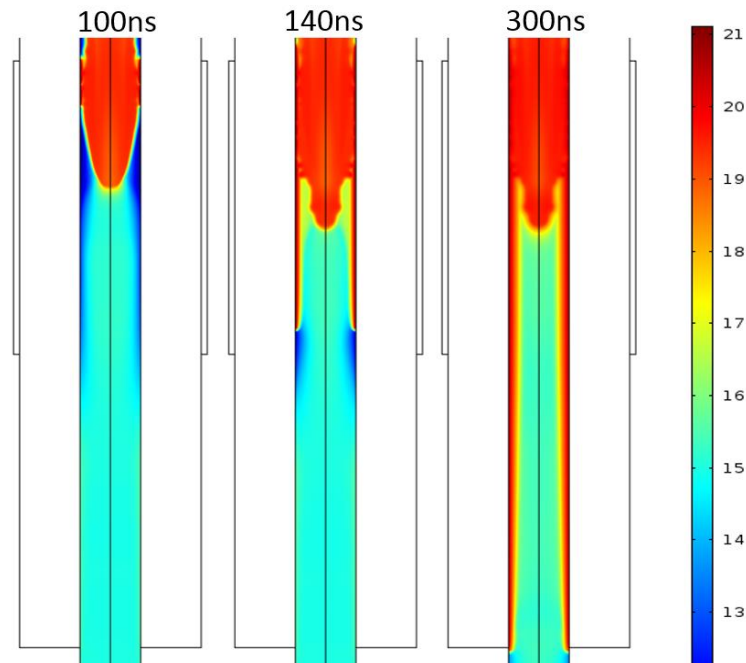


Figure IV. 25. L'évolution de la densité des électrons (m^{-3}) entre la masse et la sortie du tube. (Échelle logarithmique).

Cette première simulation dans une configuration géométrique utilisée dans l'équipe PRHE du Laplace, a permis de suivre les premiers instants de la formation et de la propagation d'une décharge sous potentiel constant. Les résultats montrent la formation d'une onde d'ionisation à partir de l'électrode haute tension, concentrée autour de l'axe du tube et qui se propage vers la masse. A son arrivée sur l'électrode masse, une décharge de surface de forme annulaire est générée qui passe sous l'électrode de masse et rejoint la sortie du tube. Ces résultats sont en cohérence avec les observations expérimentales montrant que l'impulsion de plasma émerge de l'électrode reliée à la masse avec une structure annulaire.

La densité de l'ion He^+ et de l'espèce excitée He^* augmente à partir de 30 ns grâce à la réaction d'ionisation et les réactions d'excitation de l'hélium (voir figure IV.26 et IV.27). Ces espèces se déplacent de part et d'autre vers les deux électrodes. La partie se déplaçant vers l'électrode de masse se divise et rentre en contact avec la surface puis se propage vers la sortie du tube entre 130 ns et 300 ns.

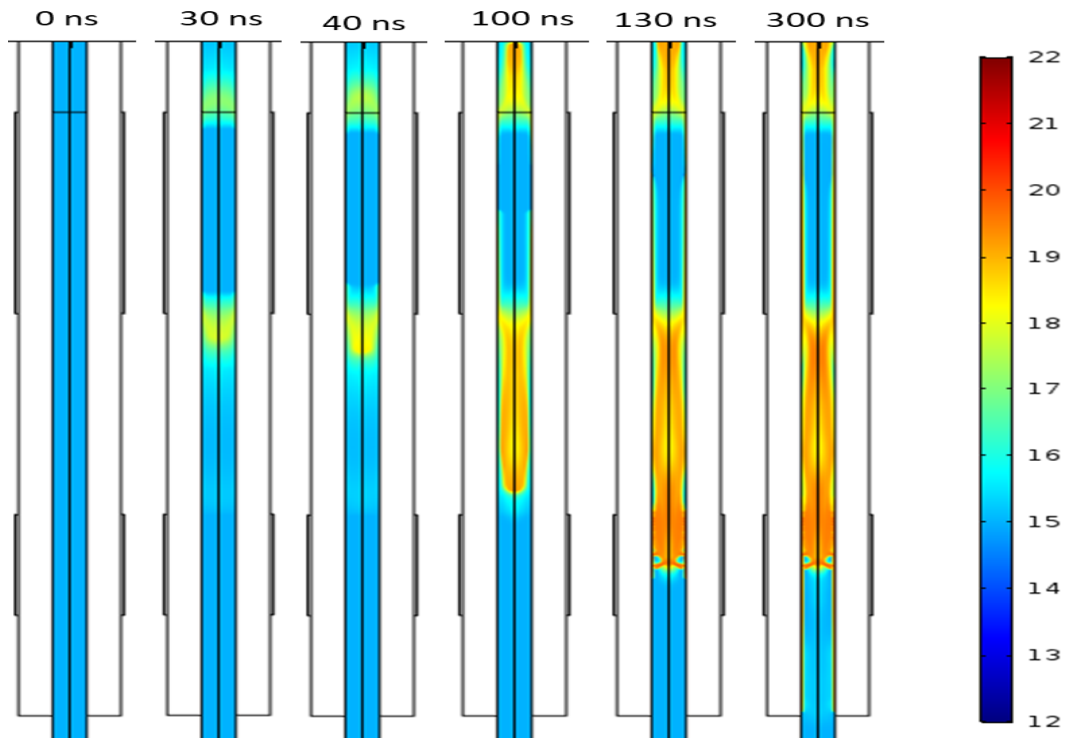


Figure IV. 26. L'évolution de la densité des He^+ (m^{-3}). (Échelle logarithmique).

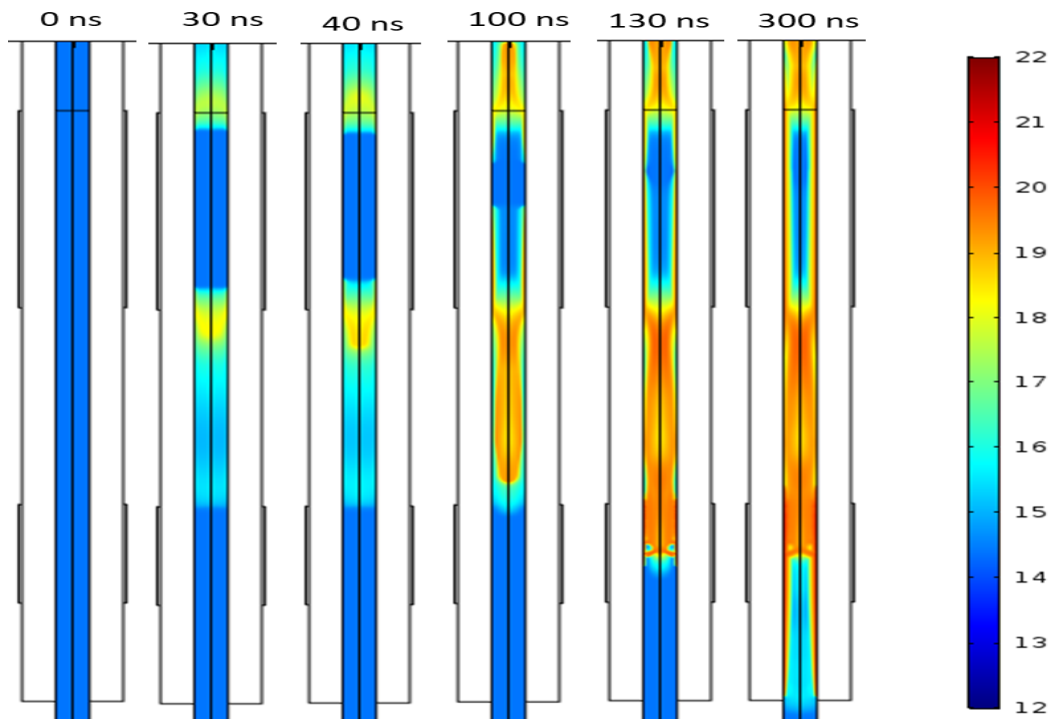


Figure IV. 27. L'évolution de la densité des He^* (m^{-3}). (Échelle logarithmique).

Les courbes des évolutions temporelles de la tension appliquée et du courant calculé sont données sur la figure IV.28.

On observe que :

- A $t = 0.05$ ns, le courant de décharge commence à augmenter, ce qui correspond à l'allumage de décharge. À ce stade, le dépôt de charges négatives sur la surface du tube commence à jouer un rôle et influence la répartition du potentiel à l'intérieur du tube.
- La courbe de courant atteint un maximum d'une valeur 12.7 mA à $0.15 \mu\text{s}$ lorsque la décharge atteint l'électrode de masse. Ce pic de courant correspond à une forte augmentation des charges induites à la surface de l'électrode de masse en raison de la proximité de la charge d'espace positive transportée par l'onde.

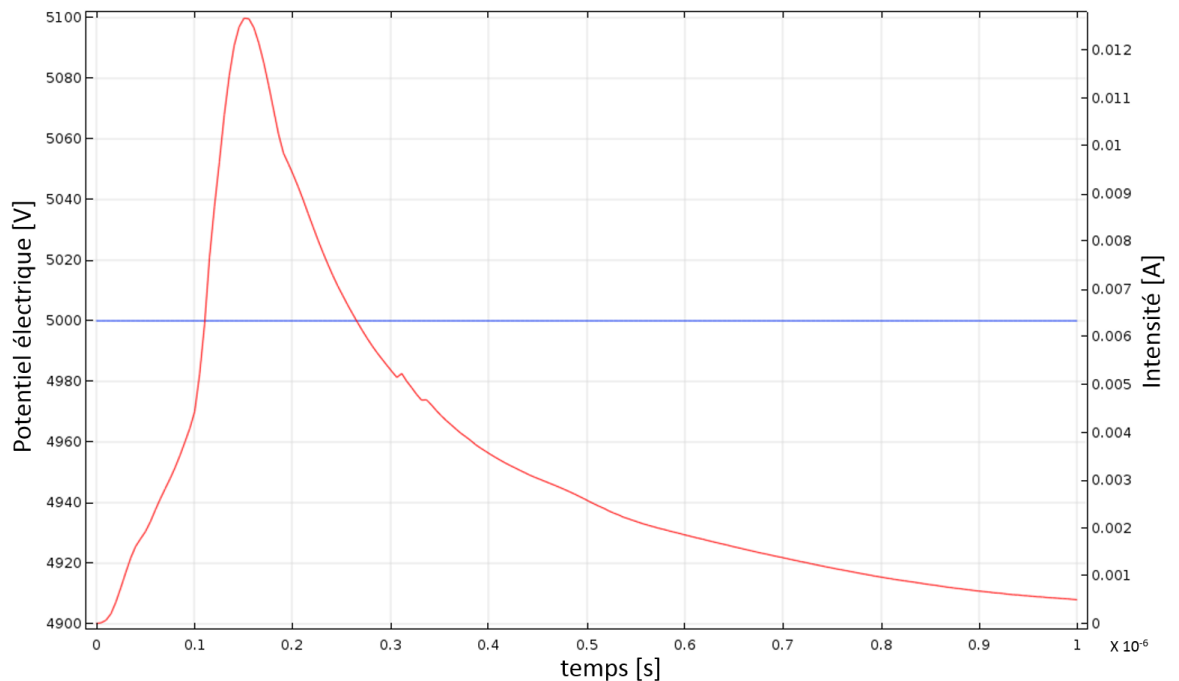


Figure IV. 28. . La variation de l'intensité (rouge) et du potentiel électrique (bleu) lors de la propagation de la décharge dans le tube.

IV.6 Conclusion

Ce chapitre a été tout d'abord consacré à la présentation des équations du modèle permettant de simuler les jets de plasma froids dans l'hélium en prenant en compte la dilution de l'hélium dans l'air. Cette dilution est prise en compte grâce un modèle d'écoulement du mélange gazeux et par la prise en compte de la dépendance des coefficients de réactions et de transports en fonction de la concentration d'hélium dans le mélange. Le système d'équations fortement couplées est résolu à l'aide du logiciel COMSOL (module plasma). Le modèle a été validé par la confrontation des résultats de simulation avec les résultats d'une expérience et des résultats de simulation issus de la littérature. Cette confrontation a montré que le modèle développé dans le cadre de cette thèse à l'aide du logiciel COMSOL donnait des résultats cohérents aussi bien avec les observations expérimentales que numérique. Sur la base de ces premiers résultats, une étude a été réalisée sur le comportement des ondes d'ionisation avec la prise en compte ou non de la dilution de l'hélium dans l'air. Pour bien distinguer l'effet de chacun des paramètres physico-chimique, une première simulation a été réalisée sans la prise en compte de l'effet Penning qui dans la littérature est considéré comme un effet au second ordre. Les résultats ont montré que dans ce cas, la prise en compte du mélange avait pour effet de s'éloigner des observations expérimentales. Le comportement de l'onde est notamment affecté par la perte d'électron germes en provenance des zones où l'augmentation de la concentration d'air diminue fortement l'efficacité des processus d'ionisation. Il a cependant bien été montré que l'onde est guidée par l'hélium. Plusieurs études paramétriques ont été ensuite réalisées qui ont toutes étaient limitées par la perte de convergence des solutions. Enfin, un test de simulation a été réalisé dans les conditions d'une expérience développée que sein de l'équipe. La simulation a permis de suivre le développement de la décharge, la formation de l'onde d'ionisation et des décharges de surface jusqu'à la sortie du tube.

Chapitre V : Conclusion générale

Ce travail a été consacré à la simulation multidimensionnelle d'un jet de plasma froid dans les mélanges hélium-air pour les applications biomédicales. L'objectif a donc été de construire, à l'aide du logiciel COMSOL, un modèle 2D de l'écoulement du mélange gazeux hélium-air couplé à la dynamique des ondes d'ionisation pour mieux comprendre la formation de la décharge et les caractéristiques physico-chimiques du jet qui en découle.

Le chapitre II a permis d'aborder l'intérêt de ce type de jet de plasma dans le domaine biomédical en montrant des résultats issus de la littérature sur le traitement des micro-organismes, des plaies et des ulcères, la coagulation du sang et le traitement direct ou indirect des cellules cancéreuses. Il a également permis de mieux comprendre les caractéristiques physico-chimiques d'un jet de plasmas froids à pression atmosphérique en mettant l'accent sur les caractéristiques des ondes d'ionisation qui les composent. L'étude bibliographique réalisée a permis de montrer que la génération de ces ondes et leur propagation sont influées par la vitesse de l'écoulement du gaz et les caractéristiques de l'impulsion de la tension (amplitude, largeur temporelle, fréquence de répétition et temps de montée). Ce chapitre a notamment permis de mettre en avant la complexité des interactions de la décharge avec le mélange gazeux et de la cinétique chimique qui en découle.

Dans le chapitre III nous avons développé et décrit un modèle 0D de la cinétique chimique d'un mélange hélium-air activé par la traversée successive d'ondes d'ionisation. Le modèle fait réagir 68 espèces selon 1155 réactions et prend en compte les variations de l'efficacité des principales réactions électroniques avec la composition du mélange hélium-air humide (avec 1% d'argon). Les résultats de l'évolution de concentration des différentes espèces et des électrons en particulier sont présentés et analysés pour différents mélanges gazeux et à deux positions le long de l'axe de propagation du jet. Ces résultats ont été confrontés avec les résultats expérimentaux obtenus au sein de l'équipe et ont permis de les analyser. Ainsi, les résultats montrent que la quantité de O_2 initiale dans le mélange influe sur la production des différentes espèces actives. A la sortie du tube, un maximum de production d'électrons et du radical O est observé pour une concentration initiale de 0.5% de O_2 rajoutée au mélange initial hélium + 1% d'argon. Nous avons pu montrer que ce maximum est lié à une compétition entre

la production d'électrons par ionisation directe (dont l'efficacité varie en fonction de la composition du mélange) et les pertes par attachement électronique sur la molécule de O_2 et les recombinaisons électron-ion positifs. L'augmentation de la proportion de O_2 renforce considérablement la production de O_3 le long du jet de plasma. Cependant, une faible proportion de O_2 permet d'obtenir une diversité plus importante de radicaux actifs incluant les oxydes d'azote et le H_2O_2 . Nous avons également constaté que l'humidité induit la formation de clusters d'ions positifs qui favorisent la perte d'électrons par recombinaison.

Le chapitre IV a été consacré à la description des équations du modèle incluant l'écoulement du mélange gazeux et la dynamique des décharges. Le modèle a été construit à partir du logiciel COMSOL. Les performances du modèle ont été testées en confrontant nos résultats avec ceux expérimentaux et de simulation issus de la littérature pour une même configuration. Cette confrontation a permis de valider nos résultats notamment lors de la formation de la décharge et de l'onde d'ionisation à l'intérieur du tube diélectrique. Toutefois, les performances du modèle ont trouvé leurs limites lors de la prise en compte de la variation du mélange gazeux lors de la propagation de l'onde d'ionisation à l'extérieur du tube diélectrique. Les résultats obtenus en prenant en compte les effets du mélange montrent que, dans les hypothèses de notre modèle, la production d'électrons germes en aval de l'onde d'ionisation n'est pas suffisante pour entretenir sa propagation sur de longue distance. Cette limitation ouvre des perspectives d'amélioration notamment dans la prise en compte de la photo-ionisation et des réactions Penning dont l'insertion a stoppé la convergence des solutions. Enfin, une simulation de la formation des ondes d'ionisation dans l'espace inter-électrode et dans une configuration expérimentale développée au sein de l'équipe a permis de montrer comment l'onde initiale se transforme en une onde de surface qui se propage sous l'électrode de masse avant d'atteindre la sortie du tube.

Au bilan, ce travail a montré tout l'intérêt de l'utilisation du logiciel COMSOL dans la simulation des jets de plasma notamment à cause de la facilité à construire des géométries complexes et de son utilisation « plug and play ». Il a également montré ses limites ce qui ouvre des perspectives d'évolution du modèle pour favoriser la convergence des solutions. Ces perspectives concernent par exemple, la prise en compte de la photo-ionisation, le

développement d'un modèle d'ordre 2, la compréhension de la perte de convergence suite à la prise en compte de l'ionisation Penning, l'étude des paramètres numériques de résolution des équations du modèle, etc. La poursuite du travail, couplé à un effort de réduction chimique sur la base des résultats du modèle 0D, devrait permettre à termes, de simuler la production des espèces chimiques formées dans le jet et d'effectuer des études paramétriques d'optimisation.

Annexe

Le schéma réactionnel complet

Nombre d'espèces : 75

Espèce	Densité initiale [cm ⁻³]	charge de l'espèce	coefficient de diffusion [cm ² .s ⁻¹]
e	0.10000000000E+01	-1.0	40.
He+	0.10000000000E+01	1.0	40.
He2+	0.10000000000E+01	1.0	40.
H+	0.10000000000E+01	1.0	40.
H2+	0.10000000000E+01	1.0	40.
H2O+	0.10000000000E+01	1.0	40.
H3O+	0.10000000000E+01	1.0	40.
O+	0.10000000000E+01	1.0	40.
O2+	0.10000000000E+01	1.0	40.
O4+	0.10000000000E+01	1.0	40.
OH+	0.10000000000E+01	1.0	40.
N+	0.10000000000E+01	1.0	40.
NO+	0.10000000000E+01	1.0	40.
NO2+	0.10000000000E+01	1.0	40.
N2+	0.10000000000E+01	1.0	40.
N2+_B	0.10000000000E+01	1.0	40.
N3+	0.10000000000E+01	1.0	40.
N4+	0.10000000000E+01	1.0	40.
N2O+	0.10000000000E+01	1.0	40.
O2+N2	0.10000000000E+01	1.0	40.
O2+H2O	0.10000000000E+01	1.0	40.
H3O+H2O	0.10000000000E+01	1.0	40.
H3O+OH	0.10000000000E+01	1.0	40.
NO+NO	0.10000000000E+01	1.0	40.
NO+N2	0.10000000000E+01	1.0	40.
NO+O2	0.10000000000E+01	1.0	40.
H-	0.10000000000E+01	-1.0	40.
O-	0.10000000000E+01	-1.0	40.
O2-	0.10000000000E+01	-1.0	40.
O3-	0.10000000000E+01	-1.0	40.
O4-	0.10000000000E+01	-1.0	40.
NO-	0.10000000000E+01	-1.0	40.
NO2-	0.10000000000E+01	-1.0	40.
NO3-	0.10000000000E+01	-1.0	40.
NO3-x	0.10000000000E+01	-1.0	40.
N2O-	0.10000000000E+01	-1.0	40.
O2-H2O	0.10000000000E+01	-1.0	40.
NO2-H2O	0.10000000000E+01	-1.0	40.
NO3-H2O	0.10000000000E+01	-1.0	40.
Hex	0.10000000000e+01	0.0	0.4
He2x	0.10000000000e+01	0.0	0.4
H	0.10000000000e+01	0.0	0.4
H2	0.10000000000e+01	0.0	0.4
H2Ox	0.10000000000e+01	0.0	0.4
OH	0.10000000000e+01	0.0	0.4
O	0.10000000000e+01	0.0	0.4
O_1D	0.10000000000E+01	0.0	0.4
O_1S	0.10000000000E+01	0.0	0.4
O2_a	0.10000000000E+01	0.0	0.4
O2_b	0.10000000000E+01	0.0	0.4
O2x	0.10000000000E+01	0.0	0.4
N	0.10000000000e+01	0.0	0.4
N_2D	0.10000000000e+01	0.0	0.4
N_2P	0.10000000000e+01	0.0	0.4
N2_A	0.10000000000E+01	0.0	0.4
N2_ap	0.10000000000E+01	0.0	0.4

N2_B	0.10000000000E+01	0.0	0.4
N2_C	0.10000000000E+01	0.0	0.4
NO	0.10000000000E+01	0.0	0.4
NO2	0.10000000000E+01	0.0	0.4
NO3	0.10000000000E+01	0.0	0.4
N2O	0.10000000000E+01	0.0	0.4
N2O3	0.10000000000E+01	0.0	0.4
N2O4	0.10000000000E+01	0.0	0.4
N2O5	0.10000000000E+01	0.0	0.4
O3	0.10000000000E+01	0.0	0.4
H2O2	0.10000000000E+01	0.0	0.4
HO2	0.10000000000E+01	0.0	0.4
O2	1.41900000000E+17	0.0	0.0
N2	5.67590000000E+17	0.0	0.0
H2O	1.51650000000E+16	0.0	0.0
He	2.31890000000E+19	0.0	0.0
M	2.41550000000E+19	0.0	0.0
un	1.00000000000E+00	0.0	0.0
hv	1.00000000000E+00	0.0	0.0

Les coefficients de réactions sous la forme d'Arrhenius :

$$k_h(T) = A_h T^{B_h} e^{-\frac{C_h}{T}}$$

	A_h	B_h	C_h	
1[e]+1[He]->1[e]+1[Hex]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[He]->2[e]+1[He+]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[Hex]->2[e]+1[He+]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[O2]->1[e]+1[O2_a]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[O2]->1[e]+1[O2_b]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[O2]->1[e]+2[O]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[O2]->1[e]+1[O_1D]+1[O]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[O2]->1[O]+1[O_1S]+1[e]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[O3]->1[O]+1[O2]+1[e]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[O3]->1[O_1D]+1[O2_a]+1[e]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[O2]->2[e]+1[O2+]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[O2]->2[e]+1[O+]+1[O]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[O2]+1[M]->1[O2-]+1[M]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[O2]->1[O-]+1[O]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[N2]->1[e]+1[N2_A]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[N2]->1[e]+1[N2_ap]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[N2]->1[e]+2[N]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[N2]->1[N]+1[N_2D]+1[e]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[N2]->1[N]+1[N_2P]+1[e]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[N2]->2[e]+1[N2+]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[N2]->2[e]+1[N+]+1[N]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[N2_A]->2[e]+1[N2+]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[N2_ap]->2[e]+1[N2+]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[H2O]->1[e]+1[H]+1[OH]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[H2O]->1[e]+1[O_1D]+1[H2]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[H2O]->2[e]+1[H2O+]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[H2O]->2[e]+1[H+]+1[OH]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[H2O]->2[e]+1[OH+]+1[H]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[H2O]->2[e]+1[H2]+1[O+]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[H2O]->2[e]+1[H2+]+1[O]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[H2O]->1[H-]+1[OH]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[H2O]->1[O-]+1[H2]	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	[Yo-4]
1[e]+1[O2_b]->1[O]+1[O]+1[e]	6.860E-09	0.000E+00	-4.660E+00 Te(eV)	[Mu-2] (A009)
1[e]+1[O_1D]->1[O]+1[e]	8.170E-09	0.000E+00	-4.000E-01 Te(eV)	[Mu-2] (A003)
1[e]+1[O2_b]->1[O2]+1[e]	9.720E-10	0.000E+00	-5.910E-01 Te(eV)	[Mu-2] (A011)
1[e]+1[O2_a]->1[O2]+1[e]	2.060E-09	0.000E+00	-1.163E+00 Te(eV)	[Mu-2] (A008)
1[e]+1[O3]->1[O]+1[O2-]	5.870E-09	-1.500E+00	-1.590E+00 Te(eV)	[Mu-2] (A013)
1[e]+1[O3]->1[O2]+1[O-]	2.120E-09	-1.060E+00	-9.300E-01 Te(eV)	[Mu-2] (A014)
1[e]+1[O-]->1[O]+2[e]	5.470E-08	3.240E-01	-2.980E+00 Te(eV)	[Mu-2] (A015)
1[e]+1[NO]->1[O]+1[N]+1[e]	7.400E-09	0.000E+00	-6.500E+00 Te(eV)	[Mu-2] (A016)
1[e]+1[NO2]->1[O]+1[NO]+1[e]	5.600E-09	0.000E+00	-3.110E+00 Te(eV)	[Mu-2] (A017)
1[e]+1[N2O]->1[O]+1[N2]+1[e]	1.400E-09	0.000E+00	-1.670E+00 Te(eV)	[Mu-2] (A021)
1[e]+1[N2O]->1[N]+1[NO]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	-4.930E+00 Te(eV)	[Mu-2] (A022)
1[e]+1[NO2+]->1[N]+1[NO]	3.220E-08	-5.000E-01	0.000E+00 Te(eV)	[Mu-2] (D011)

1[e]+1[N4+]->2[N]+1[N2]	3.130E-07	-4.100E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D015)
1[e]+1[He+]->1[Hex]	6.760E-13	-5.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G003)
1[e]+1[O]->1[O_1D]+1[e]	4.540E-09	0.000E+00	-2.360E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G008)
1[e]+1[O]->1[O_1S]+1[e]	4.540E-09	0.000E+00	-2.360E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G009)
1[e]+1[O2_a]->1[O2_b]+1[e]	3.240E-10	0.000E+00	-1.570E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G028)
1[e]+1[O2_b]->1[O]+1[O_1D]+1[e]	3.490E-08	0.000E+00	-4.290E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G030)
1[e]+1[O+]->1[O_1D]	5.300E-13	-5.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G045)
1[e]+1[O2+]->1[O]+1[O_1D]	8.670E-09	-7.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G046)
1[e]+1[O2+]->1[O_1D]+1[O_1D]	6.870E-09	-7.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G047)
1[e]+1[N2O]->1[O_1D]+1[N2]+1[e]	1.200E-09	0.000E+00	-3.460E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G076)
2[e]+1[O+]->1[O_1D]+1[e]	5.120E-27	-4.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G085)
1[e]+1[O2_a]->1[O]+1[O]+1[e]	1.410E-09	2.200E-01	-1.164E+01	Te(eV)	[Mu-2] (A006)
1[e]+1[O2_a]->1[O]+1[O-]	4.190E-09	-1.376E+00	-5.190E+00	Te(eV)	[Mu-2] (A007)
1[e]+1[O2_b]->1[O]+1[O-]	4.190E-09	-1.376E+00	-4.540E+00	Te(eV)	[Mu-2] (A010)
1[e]+1[OH]->1[O]+1[H]+1[e]	2.080E-07	-7.600E-01	-6.900E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G023)
1[e]+1[He2x]->1[He2+]+2[e]	9.750E-10	7.100E-01	-3.400E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G004)
1[e]+1[O]->1[O+]+2[e]	9.000E-09	7.000E-01	-1.360E+01	Te(eV)	[Mu-2] (G007)
1[e]+1[O_1D]->1[O+]+2[e]	9.000E-09	7.000E-01	-1.160E+01	Te(eV)	[Mu-2] (G010)
1[e]+1[O_1S]->1[O+]+2[e]	6.600E-09	6.000E-01	-9.430E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G011)
1[e]+1[O2]->1[O+]+1[O-]+1[e]	7.100E-11	5.000E-01	-1.700E+01	Te(eV)	[Mu-2] (G013)
1[e]+1[O2]->1[O_1D]+1[O_1D]+1[e]	1.950E-10	2.200E-01	-1.262E+01	Te(eV)	[Mu-2] (G016)
1[e]+1[O2_a]->1[O]+1[O+]+2[e]	1.880E-10	1.699E+00	-1.583E+01	Te(eV)	[Mu-2] (G024)
1[e]+1[O2_a]->1[O]+1[O_1D]+1[e]	1.290E-08	2.200E-01	-1.164E+01	Te(eV)	[Mu-2] (G025)
1[e]+1[O2_a]->1[O_1D]+1[O-]	9.930E-09	-1.437E+00	-7.440E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G026)
1[e]+1[O2_a]->1[O2+]+2[e]	2.340E-09	1.030E+00	-1.131E+01	Te(eV)	[Mu-2] (G027)
1[e]+1[O2_b]->1[O]+1[O+]+2[e]	1.880E-10	1.699E+00	-1.518E+01	Te(eV)	[Mu-2] (G029)
1[e]+1[O2_b]->1[O2+]+2[e]	2.340E-09	1.030E+00	-1.066E+01	Te(eV)	[Mu-2] (G031)
1[e]+1[N]->1[N+]+2[e]	1.000E-08	5.000E-01	-1.450E+01	Te(eV)	[Mu-2] (G048)
1[e]+1[N]->1[N_2D]+1[e]	2.740E-08	-4.000E-01	-3.350E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G049)
1[e]+1[N]->1[N_2P]+1[e]	9.110E-08	-4.500E-01	-4.800E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G050)
1[e]+1[N_2D]->1[N]+1[e]	1.000E-08	-3.600E-01	-8.300E-01	Te(eV)	[Mu-2] (G051)
1[e]+1[N_2P]->1[N]+1[e]	5.450E-09	-4.100E-01	-1.050E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G052)
1[e]+1[N_2P]->1[N_2D]+1[e]	1.630E-08	-1.700E-01	-2.690E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G053)
1[e]+1[NO]->1[O]+1[N]+2[e]	2.400E-09	5.000E-01	-2.300E+01	Te(eV)	[Mu-2] (G072)
1[e]+1[NO]->1[N]+1[O+]+2[e]	2.400E-09	5.000E-01	-2.300E+01	Te(eV)	[Mu-2] (G073)
1[e]+1[NO]->1[NO+]+2[e]	9.000E-09	5.000E-01	-1.210E+01	Te(eV)	[Mu-2] (G074)
1[e]+1[NO2]->1[O]+1[NO+]+2[e]	8.100E-09	5.000E-01	-1.290E+01	Te(eV)	[Mu-2] (G075)
1[e]+1[Hex]->1[He]+1[e]	4.354E-09	5.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (A001)
1[e]+1[O2+]->1[O]+1[O]	2.099E-08	-6.300E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D004)
1[e]+1[O4+]->1[O]+1[O]+1[O2]	5.171E-08	-1.000E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D006)
1[e]+1[NO+]->1[O]+1[N]	9.270E-08	-4.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D009)
1[e]+1[N2+]->1[N2]	7.718E-08	-5.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D013)
1[e]+1[H3O+]->1[H]+1[H2O]	3.361E-08	-1.000E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D019)
1[e]+1[O2+H2O]->1[O2]+1[H2O]	7.221E-07	-2.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D020)
1[e]+1[H3O+OH]->1[H]+1[OH]+1[H2O]	9.628E-07	-2.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D021)
1[e]+1[H3O+H2O]->1[H]+2[H2O]	1.618E-06	-1.500E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D022)
2[e]+1[He+]->1[He]+1[e]	5.028E-27	-4.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D023)
2[e]+1[He2+]->2[He]+1[e]	5.028E-27	-4.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D024)
1[e]+1[He2+]+1[He]->3[He]	2.149E-31	-2.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D025)
1[e]+1[O+]+1[He]->1[He]+1[O]	6.448E-31	-2.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D027)
1[e]+1[O+]+1[O2]->1[O]+1[O2]	6.448E-31	-2.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D028)
2[e]+1[O4+]->2[O2]+1[e]	5.028E-27	-4.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D033)
1[e]+1[N+]+1[He]->1[He]+1[N]	2.149E-31	-2.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D035)
1[e]+1[N+]+1[N2]->1[N]+1[N2]	6.448E-31	-2.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D037)
2[e]+1[N4+]->2[N2]+1[e]	5.028E-27	-4.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D044)
2[e]+1[H3O+]->1[H]+1[H2O]+1[e]	5.028E-27	-4.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D045)
2[e]+1[O2+H2O]->1[O2]+1[H2O]+1[e]	5.028E-27	-4.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D046)
2[e]+1[H3O+OH]->1[H]+1[OH]+1[H2O]+1[e]	5.028E-27	-4.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D047)
2[e]+1[H3O+H2O]->1[H]+2[H2O]+1[e]	5.028E-27	-4.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (D048)
1[e]+1[He2+]->1[He]+1[Hex]	3.700E-11	-1.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G005)
1[e]+1[He]+1[He2+]->2[He]+1[Hex]	1.293E-28	-1.000E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G080)
2[e]+1[He+]->1[Hex]+1[e]	2.680E-26	-4.000E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G082)
2[e]+1[He2+]->1[He]+1[Hex]+1[e]	4.467E-27	-4.000E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G083)
2[e]+1[He2+]->1[He2x]+1[e]	1.340E-26	-4.000E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Mu-2] (G084)
1[e]+1[N2O]+1[N2]->1[N2O-]+1[N2]	8.060E-31	1.680E+00	1.000E-02	Te(eV)	[Ko-3] (55)
1[e]+1[N4+]->2[N2]	3.216E-07	-5.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (29)
1[e]+1[O4+]->2[O2]	2.573E-07	-5.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (30)
1[e]+1[NO+NO]->2[NO]	2.090E-07	-5.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (31)
1[e]+1[NO+N2]->1[NO]+1[N2]	2.090E-07	-5.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (32)

1[e]+1[NO+O2]->1[NO]+1[O2]	2.090E-07	-5.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (33)
1[e]+1[O2+N2]->1[O2]+1[N2]	2.090E-07	-5.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (34)
1[e]+1[NO2+]->1[NO]+1[O]	3.216E-08	-5.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (35)
1[e]+1[N2O+]->1[N2]+1[O]	3.216E-08	-5.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (36)
1[e]+1[N3+]->1[N2]+1[N]	3.216E-08	-5.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (37)
1[e]+1[N2+]->2[N]	4.502E-08	-5.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (38)
1[e]+1[N2+]->1[N]+1[N_2D]	3.216E-08	-5.000E-01	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (39)
1[e]+1[NO+]->1[N_2D]+1[O]	7.756E-09	-1.000E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (42)
2[e]+1[N2+]->1[e]+1[N2]	7.183E-27	-4.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (43)
2[e]+1[O2+]->1[e]+1[O2]	7.183E-27	-4.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (43)
2[e]+1[NO+]->1[e]+1[NO]	7.183E-27	-4.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (43)
2[e]+1[O+]->1[e]+1[O]	7.183E-27	-4.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (43)
2[e]+1[N+]->1[e]+1[N]	7.183E-27	-4.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (43)
1[e]+1[N2+]+1[N2]->2[N2]	2.494E-29	-1.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (44)
1[e]+1[N2+]+1[O2]->1[N2]+1[O2]	2.494E-29	-1.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (44)
1[e]+1[O2+]+1[N2]->1[O2]+1[N2]	2.494E-29	-1.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (44)
1[e]+1[O2+]+1[O2]->2[O2]	2.494E-29	-1.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (44)
1[e]+1[NO+]+1[N2]->1[NO]+1[N2]	2.494E-29	-1.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (44)
1[e]+1[NO+]+1[O2]->1[NO]+1[O2]	2.494E-29	-1.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (44)
1[e]+1[O+]+1[N2]->1[O]+1[N2]	2.494E-29	-1.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (44)
1[e]+1[N+]+1[O2]->1[N]+1[O2]	2.494E-29	-1.500E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Ko-3] (44)
1[e]+1[H2O2]->1[H2O]+1[O-]	1.570E-10	-0.550E+00	0.000E+00	Te(eV)	[Li-3] (83)
1[e]+1[He2x]->2[He]+1[e]	4.000E-09	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A002)
1[e]+1[He]+1[O]->1[He]+1[O-]	1.000E-31	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A232)
1[e]+1[He]+1[O3]->1[He]+1[O3-]	1.000E-31	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A234)
1[e]+1[O]+1[N2]->1[N2]+1[O-]	1.000E-31	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A237)
1[e]+1[O2]+1[O3]->1[O2]+1[O3-]	1.000E-31	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A244)
1[e]+1[He+]->1[He]	2.000E-12	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (D001)
1[e]+1[O+]->1[O]	4.000E-12	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (D003)
1[e]+1[O2+]->1[O2]	4.000E-12	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (D005)
1[e]+1[N+]->1[N]	3.500E-12	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (D008)
1[e]+1[NO+]->1[NO]	4.000E-12	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (D010)
1[e]+1[H2O+]->1[O]+1[H]+1[H]	1.730E-07	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (D017)
1[e]+1[H2O+]->1[H]+1[OH]	3.800E-07	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (D018)
1[e]+1[He2+]->1[He2x]	1.500E-16	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (G006)
1[e]+1[He]+1[He+]->1[He]+1[Hex]	1.000E-27	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (G079)
1[e]+1[He]+1[He2+]->1[He]+1[He2x]	1.500E-27	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (G081)
1[e]+1[O]+1[O2]->1[O-]+1[O2]	1.000E-31	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (47)
1[e]+1[O]+1[O2]->1[O]+1[O2-]	1.000E-31	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (48)
1[e]+1[NO2]->1[NO2-]	3.000E-11	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (52)
1[e]+1[NO]+1[N2]->1[NO-]+1[N2]	1.000E-30	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (53)
1[e]+1[NO]+1[O2]->1[NO-]+1[O2]	1.000E-30	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (53)
1[e]+1[NO2]->1[O-]+1[NO]	1.000E-11	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (54)
1[e]+1[He2+]->2[He]	4.000E-09	0.000E+00	0.000E+00		[Bo-3] (R11)
1[e]+1[N2+_B]->2[N]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00		[Bo-3] (R22)
1[e]+1[H2O2]->1[OH]+1[OH+]+2[e]	2.200E-11	0.000E+00	0.000E+00		[Li-3] (26)
1[e]+1[H2O2]->2[OH]+1[e]	2.360E-09	0.000E+00	0.000E+00		[Li-3] (64)
1[e]+1[H2O2]->1[H]+1[HO2]+1[e]	3.100E-11	0.000E+00	0.000E+00		[Li-3] (65)
1[e]+1[HO2]->1[O]+1[OH]+1[e]	1.670E-09	0.000E+00	0.000E+00		[Li-3] (62)
1[e]+1[HO2]->1[H]+1[O2]+1[e]	3.100E-09	0.000E+00	0.000E+00		[Li-3] (63)
1[Hex]+1[Hex]->1[He+]+1[He]+1[e]	4.350E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Bo-3] (R7)
1[Hex]+1[Hex]->1[He2+]+1[e]	1.015E-09	0.000E+00	0.000E+00		[Bo-3] (R8)
1[Hex]+1[N2]->1[He]+1[N2+]+1[e]	3.800E-11	0.000E+00	0.000E+00		[Bo-3] (R9)
1[Hex]+1[N2]+1[He]->2[He]+1[N2+]+1[e]	1.650E-30	0.000E+00	0.000E+00		[Bo-3] (R10)
1[He+]+2[He]->1[He2+]+1[He]	1.500E-31	0.000E+00	0.000E+00		[Bo-3] (R13)
1[He2+]+1[N2]->1[N2+]+2[He]	2.750E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Bo-3] (R14)
1[He2+]+1[N2]+1[He]->1[N2+]+3[He]	3.400E-30	0.000E+00	0.000E+00		[Bo-3] (R15)
1[Hex]+2[He]->1[He2x]+1[He]	1.900E-34	0.000E+00	0.000E+00		[Bo-3] (R17)
1[He+]+1[N2]->1[He]+1[N2+]	1.200E-09	0.000E+00	0.000E+00		[Bo-3] (R18)
1[He+]+1[N2]+1[He]->2[He]+1[N2+]	2.200E-29	0.000E+00	0.000E+00		[Bo-3] (R19)
1[Hex]+1[N2]->1[He]+1[N2+_B]+1[e]	3.800E-11	0.000E+00	0.000E+00		[Bo-3] (R20)
1[Hex]+1[N2]+1[He]->2[He]+1[N2+_B]+1[e]	1.650E-30	0.000E+00	0.000E+00		[Bo-3] (R21)
1[He2+]+1[N2]->1[N2+_B]+2[He]	8.250E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Bo-3] (R23)
1[He2+]+1[N2]+1[He]->1[N2+_B]+3[He]	1.020E-29	0.000E+00	0.000E+00		[Bo-3] (R24)
1[N2+_B]+1[un]->1[N2+]+1[hv]	1.500E+07	0.000E+00	0.000E+00		[Bo-3] (R25)
1[O-]+1[He]->1[He]+1[O]+1[e]	8.160E-20	6.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A025)
1[O-]+1[O]->1[O2]+1[e]	1.155E-11	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A028)
1[O-]+1[O2]->1[O3]+1[e]	2.887E-16	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A032)
1[O-]+1[O2_a]->1[O]+1[O2-]	5.774E-12	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A033)

1[O-]+1[O2_a]->1[O3]+1[e]	1.732E-11	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A034)
1[O-]+1[O2_b]->1[O]+1[O2]+1[e]	3.984E-11	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A035)
1[O-]+1[O3]->1[O]+1[O3-]	1.149E-11	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A036)
1[O-]+1[O3]->2[O2]+1[e]	1.738E-11	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A037)
1[O-]+1[NO]->1[NO2]+1[e]	2.397E-08	-8.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A041)
1[O2-]+1[O]->1[O2]+1[O-]	8.660E-12	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A050)
1[O2-]+1[O]->1[O3]+1[e]	8.660E-12	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A051)
1[O2-]+1[O2_a]->2[O2]+1[e]	1.155E-11	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A058)
1[O2-]+1[O2_b]->2[O2]+1[e]	2.078E-11	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A059)
1[O2-]+1[O3]->1[O2]+1[O3-]	3.464E-11	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A060)
1[O3-]+1[O]->1[O2]+1[O2-]	1.443E-11	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A075)
1[NO3-H2O]+1[O2]->1[O2]+1[H2O]+1[NO3-]	2.250E-26	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A202)
1[O-]+1[He]+1[O2]->1[He]+1[O3-]	3.300E-28	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A250)
1[O2-]+1[He]+1[O2]->1[He]+1[O4-]	1.050E-28	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A258)
1[O2-]+1[O2]+1[H2O]->1[O2]+1[O2-H2O]	9.000E-26	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A263)
1[NO2-]+1[NO]+1[H2O]->1[NO]+1[NO2-H2O]	3.900E-26	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A266)
1[NO3-]+1[He]+1[H2O]->1[He]+1[NO3-H2O]	2.250E-26	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A268)
1[NO3-]+1[O2]+1[H2O]->1[O2]+1[NO3-H2O]	2.250E-26	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A269)
1[NO3-]+1[N2]+1[H2O]->1[N2]+1[NO3-H2O]	2.250E-26	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (A270)
1[He+]+1[O]->1[He]+1[O+]	2.887E-12	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B001)
1[He+]+1[O_1D]->1[He]+1[O+]	2.887E-12	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B002)
1[He+]+1[O_1S]->1[He]+1[O+]	2.887E-12	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B003)
1[He+]+1[O2]->1[He]+1[O]+1[O+]	6.178E-11	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B004)
1[He+]+1[O2]->1[He]+1[O2+]	1.905E-12	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B005)
1[He+]+1[O2_a]->1[He]+1[O]+1[O+]	6.178E-11	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B006)
1[He+]+1[O3]->1[He]+1[O2]+1[O+]	6.178E-11	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B008)
1[He2+]+1[O]->2[He]+1[O+]	5.774E-11	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B016)
1[He2+]+1[O_1D]->2[He]+1[O+]	5.774E-11	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B017)
1[He2+]+1[O_1S]->2[He]+1[O+]	5.774E-11	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B018)
1[He2+]+1[O2]->2[He]+1[O2+]	5.774E-11	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B020)
1[He2+]+1[O2_a]->2[He]+1[O2+]	5.774E-11	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B021)
1[He2+]+1[O2_b]->2[He]+1[O2+]	5.774E-11	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B022)
1[He2+]+1[O3]->2[He]+1[O2]+1[O+]	5.774E-11	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B023)
1[O2+]+1[O_1D]->1[O2_a]+1[O+]	1.732E-11	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B046)
1[O2+]+1[O2]->1[O2]+1[O2+]	1.732E-08	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B047)
1[N2+]+1[O2]->1[N2]+1[O2+]	4.794E-09	-8.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B086)
1[O+]+1[He]+1[O]->1[He]+1[O2+]	5.774E-31	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B138)
1[O+]+1[He]+1[N2]->1[He]+1[N]+1[NO+]	5.400E-24	-2.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B139)
1[O+]+1[O]+1[O2]->1[O2]+1[O2+]	5.774E-31	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B140)
1[O2+]+1[He]+1[O2]->1[He]+1[O4+]	3.295E-22	-3.200E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B146)
1[O2+]+1[He]+1[H2O]->1[He]+1[O2+H2O]	2.520E-23	-2.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B148)
1[O2+]+1[N2]+1[H2O]->1[N2]+1[O2+H2O]	2.520E-23	-2.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B150)
1[O4+]+1[N2]+1[H2O]->1[O2]+1[N2]+1[O2+H2O]	1.350E-23	-2.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B152)
1[N2+]+1[He]+1[N2]->1[He]+1[N4+]	1.500E-26	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B160)
1[N2+]+2[N2]->1[N2]+1[N4+]	1.500E-26	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B161)
1[H3O+]+1[N2]+1[H2O]->1[N2]+1[H3O+H2O]	2.754E-17	-4.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B164)
1[He]+1[O2_a]->1[He]+1[O2]	4.619E-22	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C003)
1[He]+1[O2_b]->1[He]+1[O2_a]	5.774E-19	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C004)
1[O]+1[O]->1[O2]	2.778E-31	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C032)
1[O]+1[O2_b]->1[O]+1[O2]	4.619E-16	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C037)
1[O]+1[O2_b]->1[O]+1[O2_a]	4.157E-15	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C038)
1[O_1D]+1[H]->1[OH]	1.308E-29	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C076)
1[O_1S]+1[H]->1[OH]	1.308E-29	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C098)
1[O2]+1[O2_a]->1[O]+1[O3]	1.697E-22	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C104)
1[O2]+1[O2_b]->2[O2]	2.309E-19	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C106)
1[O2]+1[O2_b]->1[O2]+1[O2_a]	2.078E-18	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C107)
1[O2_b]+1[O2_b]->1[O2]+1[O2_a]	2.078E-18	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C136)
1[O2_b]+1[O3]->1[O]+2[O2]	4.232E-13	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C137)
1[O2_b]+1[O3]->1[O2]+1[O3]	4.232E-13	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C139)
1[O2_b]+1[O3]->1[O2_a]+1[O3]	4.232E-13	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C140)
1[H]+1[OH]->1[H2O]	6.183E-26	-2.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C206)
1[He]+1[O]+1[O2]->1[He]+1[O3]	3.192E-31	-1.200E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C217)
1[He]+1[O]+1[H]->1[He]+1[OH]	9.600E-31	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C221)
1[He]+1[H]+1[OH]->1[He]+1[H2O]	4.302E-25	-2.600E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C223)
3[O]->1[O]+1[O2]	3.348E-32	-6.300E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C224)
3[O]->1[O]+1[O2_a]	2.520E-33	-6.300E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C225)
1[O]+1[O]+1[O2]->1[O]+1[O3]	3.192E-31	-1.200E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C226)
1[O]+1[O]+1[O2]->2[O2]	9.307E-33	-6.300E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C227)
1[O]+1[O]+1[O2]->1[O2]+1[O2_a]	7.017E-34	-6.300E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C228)

1[O]+1[O]+1[N]->1[O2]+1[N]	3.317E-32	-4.100E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C230)
1[O]+1[O]+1[H2O]->1[O2]+1[H2O]	5.100E-30	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C232)
1[O]+1[O2]+1[NO]->1[O2]+1[NO2]	1.824E-27	-1.800E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C237)
1[O]+2[NO]->1[NO]+1[NO2]	1.824E-27	-1.800E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C243)
1[O]+1[NO]+1[NO2]->1[NO2]+1[NO2]	1.824E-27	-1.800E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C244)
1[O]+1[NO]+1[N2O]->1[NO2]+1[N2O]	1.824E-27	-1.800E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C245)
1[O]+1[H]+1[H2O]->1[OH]+1[H2O]	8.280E-30	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C248)
1[O2]+1[H]+1[OH]->1[O2]+1[H2O]	6.192E-26	-2.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C253)
3[N]->1[N]+1[N2]	1.720E-23	-1.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C254)
1[N2]+1[H]+1[OH]->1[N2]+1[H2O]	6.192E-26	-2.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C258)
1[H]+1[OH]+1[H2O]->2[H2O]	2.214E-25	-2.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C260)
1[He+]+1[O-]->1[He]+1[O]	6.000E-05	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (E001)
1[He+]+1[O2-]->1[He]+1[O2]	6.000E-05	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (E002)
1[He+]+1[O3-]->1[He]+1[O3]	6.000E-05	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (E003)
1[O+]+1[O-]->1[O]+1[O-1D]	8.487E-09	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (E008)
1[O+]+1[O2-]->1[O]+1[O2]	6.000E-05	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (E009)
1[O+]+1[O3-]->1[O]+1[O3]	6.000E-05	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (E010)
1[O2+]+1[O3-]->1[O2]+1[O3]	6.000E-05	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (E020)
1[O2+]+1[NO3-H2O]->1[O2]+1[NO3]+1[H2O]	1.732E-06	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (E028)
1[O4+]+1[NO3-H2O]->2[O2]+1[NO3]+1[H2O]	1.732E-06	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (E039)
1[NO+]+1[O2-]->1[O2]+1[NO]	1.039E-05	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (E050)
1[NO+]+1[NO3-H2O]->1[NO]+1[NO3]+1[H2O]	1.732E-06	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (E060)
1[O2+H2O]+1[NO3-H2O]->1[O2]+1[NO3]+2[H2O]	1.732E-06	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (E083)
1[H3O+OH]+1[NO3-H2O]->1[NO3]+3[H2O]	1.732E-06	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (E084)
1[H3O+H2O]+1[NO3-H2O]->1[NO3]+1[H]+3[H2O]	1.732E-06	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (E085)
1[He+]+1[O-]+1[He]->2[He]+1[O]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F001)
1[He+]+1[O-]+1[O2]->1[He]+1[O]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F002)
1[He+]+1[O-]+1[N2]->1[He]+1[O]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F003)
1[He+]+1[O4-]+1[He]->2[He]+2[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F004)
1[He+]+1[O4-]+1[O2]->1[He]+3[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F005)
1[He2+]+1[O-]+1[He]->3[He]+1[O]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F006)
1[He2+]+1[O-]+1[O2]->2[He]+1[O]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F007)
1[He2+]+1[O2-]+1[He]->3[He]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F008)
1[He2+]+1[O2-]+1[O2]->2[He]+2[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F009)
1[He2+]+1[O3-]+1[He]->3[He]+1[O3]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F010)
1[He2+]+1[O3-]+1[O2]->2[He]+1[O2]+1[O3]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F011)
1[He2+]+1[O4-]+1[He]->3[He]+2[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F012)
1[He2+]+1[O4-]+1[O2]->2[He]+3[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F013)
1[O+]+1[O-]+1[He]->1[He]+1[O]+1[O]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F014)
1[O+]+1[O2-]+1[He]->1[He]+1[O]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F019)
1[O+]+1[O3-]+1[He]->1[He]+1[O]+1[O3]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F024)
1[O+]+1[O3-]+1[O2]->1[O]+1[O2]+1[O3]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F025)
1[O+]+1[O4-]+1[He]->1[He]+1[O]+2[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F026)
1[O+]+1[O4-]+1[O2]->1[O]+3[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F027)
1[O2+]+1[O-]+1[He]->1[He]+1[O]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F028)
1[O2+]+1[O2-]+1[He]->1[He]+2[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F033)
1[O2+]+1[O3-]+1[He]->1[He]+1[O2]+1[O3]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F036)
1[O2+]+1[O3-]+1[O2]->2[O2]+1[O3]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F037)
1[O2+]+1[O3-]+1[N2]->1[O2]+2[O2]+1[N2]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F038)
1[O2+]+1[O4-]+1[He]->1[He]+3[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F039)
1[O2+]+1[O4-]+1[O2]->3[O2]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F040)
1[O2+]+1[O4-]+1[N2]->3[O2]+1[N2]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F041)
1[O2+]+1[O2-H2O]+1[He]->1[He]+2[O2]+1[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F042)
1[O2+]+1[O2-H2O]+1[N2]->2[O2]+1[N2]+1[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F043)
1[O4+]+1[O-]+1[He]->1[He]+1[O]+2[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F048)
1[O4+]+1[O-]+1[O2]->1[O]+3[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F049)
1[O4+]+1[O-]+1[N2]->1[O]+2[O2]+1[N2]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F050)
1[O4+]+1[O2-]+1[He]->1[He]+3[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F051)
1[O4+]+1[O2-]+1[O2]->3[O2]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F052)
1[O4+]+1[O2-]+1[N2]->3[O2]+1[N2]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F053)
1[O4+]+1[O3-]+1[He]->1[He]+2[O2]+1[O3]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F054)
1[O4+]+1[O3-]+1[O2]->3[O2]+1[O3]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F055)
1[O4+]+1[O3-]+1[N2]->2[O2]+1[O3]+1[N2]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F056)
1[O4+]+1[O4-]+1[He]->3[O2]+1[O2]+1[He]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F057)
1[O4+]+1[O4-]+1[O2]->3[O2]+2[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F058)
1[O4+]+1[O4-]+1[N2]->3[O2]+1[O2]+1[N2]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F059)
1[NO+]+1[O3-]+1[He]->1[He]+1[O3]+1[NO]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F076)
1[NO+]+1[O3-]+1[N2]->1[O]+1[O2]+1[N2]+1[NO]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F077)
1[NO+]+1[O4-]+1[He]->1[He]+2[O2]+1[NO]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F078)

1[NO-]+1[O4-]+1[N2]->2[O2]+1[N2]+1[NO]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F079)
1[NO-]+1[O2-H2O]+1[He]->1[He]+1[O2]+1[NO]+1[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F084)
1[NO-]+1[O2-H2O]+1[N2]->1[O2]+1[N2]+1[NO]+1[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F085)
1[O2+H2O]+1[O-]+1[He]->1[He]+1[O]+1[O2]+1[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F096)
1[O2+H2O]+1[O-]+1[N2]->1[O]+1[O2]+1[N2]+1[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F097)
1[O2+H2O]+1[O2-]+1[He]->1[He]+2[O2]+1[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F098)
1[O2+H2O]+1[O2-]+1[N2]->2[O2]+1[N2]+1[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F099)
1[O2+H2O]+1[O3-]+1[He]->1[He]+1[O2]+1[O3]+1[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F100)
1[O2+H2O]+1[O3-]+1[N2]->1[O2]+1[O3]+1[N2]+1[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F101)
1[O2+H2O]+1[O2-H2O]+1[He]->1[He]+2[O2]+2[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F106)
1[O2+H2O]+1[O2-H2O]+1[N2]->2[O2]+1[N2]+2[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F107)
1[H3O+H2O]+1[O-]+1[He]->1[He]+1[OH]+2[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F108)
1[H3O+H2O]+1[O-]+1[N2]->1[N2]+1[OH]+2[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F109)
1[H3O+H2O]+1[O2-]+1[He]->1[He]+1[O]+1[OH]+2[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F110)
1[H3O+H2O]+1[O2-]+1[N2]->1[O]+1[N2]+1[OH]+2[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F111)
1[H3O+H2O]+1[O3-]+1[He]->1[He]+1[O2]+1[OH]+2[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F112)
1[H3O+H2O]+1[O3-]+1[N2]->1[O2]+1[N2]+1[OH]+2[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F113)
1[H3O+H2O]+1[O4-]+1[He]->1[He]+1[O3]+1[OH]+2[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F114)
1[H3O+H2O]+1[O4-]+1[N2]->1[O3]+1[N2]+1[OH]+2[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F115)
1[H3O+H2O]+1[O2-H2O]+1[He]->1[He]+1[O]+1[OH]+3[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F120)
1[H3O+H2O]+1[O2-H2O]+1[N2]->1[O]+1[N2]+1[OH]+3[H2O]	1.559E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (F121)
1[He]+1[O2_a]->1[He]+1[O2+]	1.905E-12	5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (B007)
1[O]+1[NO]->1[O2]+1[N]	2.977E-15	1.000E+00	-1.949E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C050)
1[O4-]+1[O2]->2[O2]+1[O2-]	6.328E-01	-1.800E+00	-6.300E+03	Tg(K)	[Mu-2] (A112)
1[O]+1[H]->1[OH]	1.308E-29	-1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C058)
1[O]+1[NO3]->1[O]+1[O]+1[NO2]	2.790E+01	-2.000E+00	-2.500E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C054)
1[O]+1[NO3]->1[O]+1[O2]+1[NO]	6.696E+01	-2.000E+00	-2.500E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C055)
1[O2-]+1[N2]->1[O2]+1[N2]+1[e]	3.657E-16	1.500E+00	-4.990E+03	Tg(K)	[Mu-2] (A067)
1[O4-]+1[He]->1[He]+1[O2]+1[O2-]	6.328E-01	-1.800E+00	-6.300E+03	Tg(K)	[Mu-2] (A101)
1[O4+]+1[O2]->2[O2]+1[O2+]	2.673E-06	-4.000E+00	-5.030E+03	Tg(K)	[Mu-2] (B060)
1[O4+]+1[N2]->1[O2]+1[N2]+1[O2+]	2.535E+05	-4.200E+00	-5.400E+03	Tg(K)	[Mu-2] (B066)
1[Hex]+1[O2]->1[O2_a]+1[He]	1.510E-10	0.000E+00	0.000E+00		*
1[Hex]+1[O2]->1[O2_b]+1[He]	6.490E-11	0.000E+00	0.000E+00		*
1[Hex]+1[O2]->1[O]+1[O]+1[He]	9.270E-11	0.000E+00	0.000E+00		*
1[Hex]+1[N2]->1[N2_A]+1[He]	1.590E-10	0.000E+00	0.000E+00		*
1[Hex]+1[N2]->1[N2_ap]+1[He]	6.800E-11	0.000E+00	0.000E+00		*
1[Hex]+1[N2]->2[N]+1[He]	9.720E-11	0.000E+00	0.000E+00		*
1[Hex]+1[H2O]->1[H2O_x]+1[He]	2.090E-10	0.000E+00	0.000E+00		*
1[Hex]+1[H2O]->1[OH]+1[H]+1[He]	6.260E-11	0.000E+00	0.000E+00		*
1[Hex]+1[H2O]->1[H2]+1[O]+1[He]	2.680E-11	0.000E+00	0.000E+00		*
1[O]+1[H2O]->2[OH]	3.750E-17	1.140E+00	-8.624E+03	Tg(K)	[Mu-2] (C060)
1[O_1D]+1[OH]->1[O2]+1[H]	1.733E-10	-1.860E-01	-1.540E+02	Tg(K)	[Mu-2] (C077)
1[O_1S]+1[OH]->1[O2]+1[H]	1.733E-10	-1.860E-01	-1.540E+02	Tg(K)	[Mu-2] (C099)
2[O2]->1[O]+1[O]+1[O2]	3.429E-05	-1.500E+00	-5.900E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C103)
1[O2]+1[NO2]->1[O]+1[O2]+1[NO]	4.770E-01	-2.000E+00	-3.618E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C123)
1[O2]+1[NO3]->1[O]+1[O2]+1[NO2]	2.790E+00	-2.000E+00	-2.500E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C124)
1[O2]+1[NO3]->2[O2]+1[NO]	5.580E+00	-2.000E+00	-2.500E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C125)
1[O3]+1[H]->1[O2]+1[OH]	1.816E-11	2.551E-01	-3.278E+02	Tg(K)	[Mu-2] (C155)
1[N]+1[NO3]->1[O]+1[N]+1[NO2]	2.790E+01	-2.000E+00	-2.500E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C165)
1[N]+1[NO3]->1[O2]+1[N]+1[NO]	6.696E+01	-2.000E+00	-2.500E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C166)
1[NO]+1[NO2]->1[O]+2[NO]	4.770E+00	-2.000E+00	-3.618E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C182)
1[NO]+1[NO3]->1[O]+1[NO]+1[NO2]	2.790E+00	-2.000E+00	-2.500E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C183)
1[NO]+1[NO3]->1[O2]+2[NO]	5.580E+00	-2.000E+00	-2.500E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C184)
1[NO2]+1[NO2]->1[O]+1[NO]+1[NO2]	3.600E+00	-2.000E+00	-3.618E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C186)
2[N2]->2[N]+1[N2]	3.217E-05	-1.600E+00	-1.130E+05	Tg(K)	[Mu-2] (C191)
1[N2]+1[NO2]->1[O]+1[N2]+1[NO]	6.120E-01	-2.000E+00	-3.618E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C203)
1[N2]+1[NO3]->1[O]+1[N2]+1[NO2]	2.790E+00	-2.000E+00	-2.500E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C204)
1[N2]+1[NO3]->1[O2]+1[N2]+1[NO]	5.580E+00	-2.000E+00	-2.500E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C205)
1[O2-]+1[He]->1[He]+1[O2]+1[e]	3.900E-10	0.000E+00	-7.400E+03	Tg(K)	[Mu-2] (A047)
1[O2-]+1[H2O]->1[O2]+1[H2O]+1[e]	5.000E-09	0.000E+00	-5.000E+03	Tg(K)	[Mu-2] (A070)
1[O2+H2O]+1[O2]->1[H2O]+1[O4+]	2.000E-10	0.000E+00	-2.300E+03	Tg(K)	[Mu-2] (B114)
1[He]+1[O3]->1[He]+1[O]+1[O2]	1.560E-09	0.000E+00	-1.140E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C009)
1[O]+1[O_1S]->1[O]+1[O]	3.330E-11	0.000E+00	-3.000E+02	Tg(K)	[Mu-2] (C034)
1[O]+1[O3]->1[O]+1[O]+1[O2]	9.400E-11	0.000E+00	-1.140E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C044)
1[O]+1[OH]->1[O2]+1[H]	2.200E-11	0.000E+00	1.200E+02	Tg(K)	[Mu-2] (C059)
1[O_1D]+1[O2]->1[O]+1[O2_a]	1.600E-12	0.000E+00	-6.700E+01	Tg(K)	[Mu-2] (C062)
1[O_1D]+1[H2O]->2[OH]	1.620E-10	0.000E+00	-6.495E+01	Tg(K)	[Mu-2] (C079)
1[O_1S]+1[O2]->1[O]+1[O2]	1.600E-12	0.000E+00	-8.500E+02	Tg(K)	[Mu-2] (C080)
1[O2]+1[O2_a]->2[O2]	3.000E-18	0.000E+00	-2.000E+02	Tg(K)	[Mu-2] (C105)

1[O2]+1[O3]->1[O]+2[O2]	1.600E-09	0.000E+00	-1.140E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C116)
1[O2]+1[H]->1[O]+1[OH]	3.700E-10	0.000E+00	-8.455E+03	Tg(K)	[Mu-2] (C126)
2[O2_a]->2[O2]	9.000E-17	0.000E+00	-5.600E+02	Tg(K)	[Mu-2] (C127)
2[O2_a]->1[O2]+1[O2_b]	9.000E-17	0.000E+00	-5.600E+02	Tg(K)	[Mu-2] (C128)
1[O2_a]+1[O3]->1[O]+2[O2]	5.200E-11	0.000E+00	-2.840E+03	Tg(K)	[Mu-2] (C129)
1[O2_a]+1[H]->1[O]+1[OH]	1.830E-13	0.000E+00	-1.550E+03	Tg(K)	[Mu-2] (C134)
1[O3]+1[O3]->1[O]+1[O2]+1[O3]	1.600E-09	0.000E+00	-1.140E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C147)
1[O3]+1[N2]->1[O]+1[O2]+1[N2]	1.600E-09	0.000E+00	-1.140E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C154)
1[O3]+1[H2O]->1[O]+1[O2]+1[H2O]	1.600E-09	0.000E+00	-1.140E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C156)
1[N]+1[OH]->1[NO]+1[H]	3.920E-11	0.000E+00	7.230E+01	Tg(K)	[Mu-2] (C168)
1[NO3]+1[H]->1[NO2]+1[OH]	5.800E-10	0.000E+00	-7.500E+02	Tg(K)	[Mu-2] (C190)
2[OH]->1[O]+1[H2O]	4.200E-12	0.000E+00	-2.400E+02	Tg(K)	[Mu-2] (C207)
1[He]+1[O]+1[N]->1[He]+1[NO]	1.760E-31	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C219)
1[He]+2[N]->1[He]+1[N2]	7.600E-34	0.000E+00	5.000E+02	Tg(K)	[Mu-2] (C222)
1[O]+1[O]+1[N2]->1[O2]+1[N2]	6.490E-35	0.000E+00	1.039E+03	Tg(K)	[Mu-2] (C231)
1[O]+1[O2]+1[O3]->1[O3]+1[O3]	2.300E-35	0.000E+00	-1.057E+03	Tg(K)	[Mu-2] (C235)
1[O]+1[O2]+1[NO2]->1[O2]+1[NO3]	8.080E-27	-2.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C238)
1[O]+1[N]+1[H2O]->1[NO]+1[H2O]	1.760E-31	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Mu-2] (C242)
1[O]+1[N2]->1[N]+1[NO]	1.060E-06	-1.000E+00	-3.840E+04	Tg(K)	[Mu-2] (C057)
1[O-]+1[Hex]->1[He]+1[O]+1[e]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A026)
1[O-]+1[He2x]->2[He]+1[O]+1[e]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A027)
1[O-]+1[O_1D]->1[O]+1[O]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A029)
1[O-]+1[O_1S]->1[O]+1[O]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A030)
1[O-]+1[O2]->1[O]+1[O2-]	1.500E-12	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A031)
1[O-]+1[N_2D]->1[O]+1[N]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A039)
1[O-]+1[N_2P]->1[O]+1[N]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A040)
1[O-]+1[NO3]->1[O]+1[NO3-]	5.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A043)
1[O-]+1[N2]->1[N2O]+1[e]	1.000E-14	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A044)
1[O-]+1[H]->1[OH]+1[e]	5.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A046)
1[O2-]+1[Hex]->1[He]+1[O2]+1[e]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A048)
1[O2-]+1[He2x]->2[He]+1[O2]+1[e]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A049)
1[O2-]+1[O_1D]->1[O]+1[O]+1[O-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A052)
1[O2-]+1[O_1D]->1[O]+1[O2]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A053)
1[O2-]+1[O_1S]->1[O]+1[O]+1[O-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A054)
1[O2-]+1[O_1S]->1[O]+1[O2]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A055)
1[O2-]+1[O2]->1[O]+1[O3-]	3.500E-15	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A056)
1[O2-]+1[N]->1[NO]+1[O-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A061)
1[O2-]+1[N_2D]->1[O2]+1[N]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A063)
1[O2-]+1[N_2P]->1[O2]+1[N]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A064)
1[O2-]+1[N2O]->1[NO]+1[NO2-]	2.000E-14	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A068)
1[O3-]+1[He]->1[He]+1[O]+1[O2]+1[e]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A071)
1[O3-]+1[Hex]->1[He]+1[O3]+1[e]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A072)
1[O3-]+1[He2x]->2[He]+1[O]+1[O2]+1[e]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A073)
1[O3-]+1[O]->2[O2]+1[e]	1.000E-11	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A074)
1[O3-]+1[O_1D]->1[O]+1[O]+1[O2-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A076)
1[O3-]+1[O_1D]->1[O]+1[O2]+1[O-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A077)
1[O3-]+1[O_1D]->1[O]+1[O3]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A078)
1[O3-]+1[O_1S]->1[O]+1[O]+1[O2-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A079)
1[O3-]+1[O_1S]->1[O]+1[O2]+1[O-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A080)
1[O3-]+1[O_1S]->1[O]+1[O3]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A081)
1[O3-]+1[O2_a]->2[O2]+1[O-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A082)
1[O3-]+1[O2_b]->2[O2]+1[O-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A083)
1[O3-]+1[O3]->3[O2]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A084)
1[O3-]+1[N_2D]->1[O]+1[N]+1[O2-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A085)
1[O3-]+1[N_2D]->1[O2]+1[N]+1[O-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A086)
1[O3-]+1[N_2D]->1[O3]+1[N]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A087)
1[O3-]+1[N_2P]->1[O]+1[N]+1[O2-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A088)
1[O3-]+1[N_2P]->1[O2]+1[N]+1[O-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A089)
1[O3-]+1[N_2P]->1[O3]+1[N]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A090)
1[O3-]+1[NO]->1[O2]+1[NO2-]	2.600E-11	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A092)
1[O3-]+1[NO2]->1[O2]+1[NO3-]	2.800E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A093)
1[O3-]+1[NO2]->1[O3]+1[NO2-]	2.800E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A094)
1[O3-]+1[N2O]->2[O2]+1[N2]+1[e]	2.000E-14	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A096)
1[O3-]+1[N2O]->1[O2]+1[N2]+1[O2-]	2.000E-14	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A097)
1[O3-]+1[N2O]->1[NO]+1[NO3-]	2.000E-14	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A098)
1[O3-]+1[N2O]->1[N2]+1[O4-]	2.000E-14	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A099)
1[O4-]+1[Hex]->1[He]+2[O2]+1[e]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A102)
1[O4-]+1[He2x]->2[He]+2[O2]+1[e]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A103)
1[O4-]+1[O_1D]->1[O]+2[O2]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Mu-2] (A106)

1[O4-]+1[O_1D]->1[O]+1[O2]+1[O2-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A107)
1[O4-]+1[O_1D]->2[O2]+1[O-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A108)
1[O4-]+1[O_1S]->1[O]+2[O2]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A109)
1[O4-]+1[O_1S]->1[O]+1[O2]+1[O2-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A110)
1[O4-]+1[O_1S]->2[O2]+1[O-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A111)
1[O4-]+1[O2_a]->3[O2]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A113)
1[O4-]+1[O2_b]->3[O2]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A115)
1[O4-]+1[O3]->2[O2]+1[O3-]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A117)
1[O4-]+1[N_2D]->2[O2]+1[N]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A118)
1[O4-]+1[N_2D]->1[O2]+1[N]+1[O2-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A119)
1[O4-]+1[N_2P]->2[O2]+1[N]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A120)
1[O4-]+1[N_2P]->1[O2]+1[N]+1[O2-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A121)
1[O4-]+1[NO]->1[O2]+1[NO3-]	2.500E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A122)
1[O4-]+1[NO2]->2[O2]+1[NO2-]	5.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A123)
1[O4-]+1[NO3]->2[O2]+1[NO3-]	5.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A124)
1[O4-]+1[H2O]->1[O2]+1[O2-H2O]	1.400E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A127)
1[NO-]+1[He]->1[He]+1[NO]+1[e]	2.400E-13	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A128)
1[NO-]+1[NO]->2[NO]+1[e]	5.000E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A130)
1[NO-]+1[NO2]->1[NO]+1[NO2-]	7.400E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A131)
1[NO-]+1[N2O]->1[NO]+1[N2O]+1[e]	5.100E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A132)
1[NO2-]+1[O3]->1[O2]+1[NO3-]	1.200E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A136)
1[NO2-]+1[O3]->1[NO2]+1[O3-]	9.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A137)
1[NO2-]+1[NO2]->1[NO]+1[NO3-]	2.000E-13	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A138)
1[NO2-]+1[N2O]->1[N2]+1[NO3-]	1.000E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A140)
1[NO3-]+1[O]->1[O2]+1[NO2]+1[e]	1.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A141)
1[NO3-]+1[O]->1[O2]+1[NO2-]	1.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A142)
1[NO3-]+1[O]->1[NO]+1[O3-]	1.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A143)
1[NO3-]+1[O]->1[NO2]+1[O2-]	1.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A144)
1[NO3-]+1[O3]->2[O2]+1[NO2-]	1.000E-13	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A145)
1[NO3-]+1[NO]->1[NO2]+1[NO2-]	1.000E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A146)
1[NO3-]+1[NO3]->1[O2]+1[NO]+1[NO3-]	5.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A147)
1[O2-H2O]+1[Hex]->1[He]+1[O2]+1[H2O]+1[e]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A182)
1[O2-H2O]+1[O_1D]->1[O]+1[O2]+1[H2O]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A183)
1[O2-H2O]+1[O_1D]->1[O]+1[H2O]+1[O2-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A184)
1[O2-H2O]+1[O_1S]->1[O]+1[O2]+1[H2O]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A185)
1[O2-H2O]+1[O_1S]->1[O]+1[H2O]+1[O2-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A186)
1[O2-H2O]+1[O2_a]->2[O2]+1[H2O]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A187)
1[O2-H2O]+1[O2_a]->1[O2]+1[H2O]+1[O2-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A188)
1[O2-H2O]+1[O2_b]->2[O2]+1[H2O]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A189)
1[O2-H2O]+1[O2_b]->1[O2]+1[H2O]+1[O2-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A190)
1[O2-H2O]+1[O3]->1[O2]+1[H2O]+1[O3-]	2.300E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A191)
1[O2-H2O]+1[N_2D]->1[O2]+1[N]+1[H2O]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A192)
1[O2-H2O]+1[N_2D]->1[N]+1[H2O]+1[O2-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A193)
1[O2-H2O]+1[N_2P]->1[O2]+1[N]+1[H2O]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A194)
1[O2-H2O]+1[N_2P]->1[N]+1[H2O]+1[O2-]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A195)
1[O2-H2O]+1[NO]->1[H2O]+1[NO3-]	3.100E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A196)
1[O2-H2O]+1[NO2]->1[O2]+1[H2O]+1[NO2-]	9.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A197)
1[NO2-H2O]+1[He]->1[He]+1[H2O]+1[NO2-]	5.600E-16	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A199)
1[NO2-H2O]+1[O2]->1[O2]+1[H2O]+1[NO2-]	5.000E-15	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A200)
1[NO2-H2O]+1[O3]->1[O2]+1[NO3-H2O]	1.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A201)
1[O-]+1[He]+1[N2]->1[He]+1[NO2-]	4.000E-31	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A251)
1[NO2-]+1[He]+1[H2O]->1[He]+1[NO2-H2O]	1.600E-28	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A264)
1[NO2-]+1[O2]+1[H2O]->1[O2]+1[NO2-H2O]	1.600E-28	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A265)
1[NO2-]+1[N2]+1[H2O]->1[N2]+1[NO2-H2O]	1.600E-28	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (A267)
1[He+]+1[NO]->1[He]+1[O]+1[N+]	1.250E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B009)
1[He+]+1[NO]->1[He]+1[NO+]	1.600E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B010)
1[He+]+1[N2]->1[He]+1[N]+1[N+]	6.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B011)
1[He+]+1[OH]->1[He]+1[H]+1[O+]	1.100E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B013)
1[He+]+1[H2O]->1[He]+1[H2O+]	5.600E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B014)
1[He2+]+1[Hex]->2[He]+1[He+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B015)
1[He2+]+1[O2]->2[He]+1[O]+1[O+]	1.050E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B019)
1[He2+]+1[NO]->2[He]+1[NO+]	1.300E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B024)
1[He2+]+1[N2]->1[He2x]+1[N2+]	1.400E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B026)
1[O+]+1[NO2]->1[O2]+1[NO+]	5.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B033)
1[O+]+1[N2]->1[O]+1[N2+]	4.900E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B034)
1[O+]+1[OH]->1[H]+1[O2+]	3.600E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B042)
1[O+]+1[H2O]->1[O]+1[H2O+]	2.300E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B043)
1[O2+]+1[Hex]->1[He]+1[O]+1[O+]	1.000E-20	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B044)
1[O2+]+1[He2x]->2[He]+1[O]+1[O+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B045)

1[O4+]+1[He]->1[He]+1[O2]+1[O2+]	3.000E-17	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B052)
1[O4+]+1[Hex]->1[He]+1[O2]+1[O2+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B053)
1[O4+]+1[He2x]->2[He]+1[O]+1[O2]+1[O+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B054)
1[O4+]+1[O_1D]->1[O]+1[O2]+1[O2+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B056)
1[O4+]+1[O_1D]->1[O3]+1[O2+]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B057)
1[O4+]+1[O_1S]->1[O]+1[O2]+1[O2+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B058)
1[O4+]+1[O_1S]->1[O3]+1[O2+]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B059)
1[O4+]+1[N_2D]->1[O2]+1[N]+1[O2+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B063)
1[O4+]+1[N_2P]->1[O2]+1[N]+1[O2+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B064)
1[O4+]+1[H2O]->1[O2]+1[O2+H2O]	1.700E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B067)
1[N+]+1[O]->1[N]+1[O+]	1.000E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B068)
1[N+]+1[NO2]->1[NO]+1[NO+]	5.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B076)
1[N+]+1[OH]->1[H]+1[NO+]	3.400E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B078)
1[N+]+1[H2O]->1[N]+1[H2O+]	2.600E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B079)
1[NO+]+1[Hex]->1[O2]+1[O]+1[N+]	5.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B080)
1[NO+]+1[Hex]->1[He]+1[N]+1[O+]	5.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B081)
1[N2+]+1[Hex]->1[He]+1[N]+1[N+]	1.000E-20	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B082)
1[N2+]+1[O2]->1[NO]+1[NO+]	1.000E-17	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B085)
1[N2+]+1[H2O]->1[N2]+1[H2O+]	3.000E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B091)
1[N4+]+1[Hex]->1[He]+1[N2]+1[N2+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B092)
1[N4+]+1[O_1S]->1[O]+1[N2]+1[N2+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B094)
1[N4+]+1[O_1D]->1[O]+1[N2]+1[N2+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B095)
1[N4+]+1[O2]->1[O2]+1[N2]+1[N2+]	2.500E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B096)
1[N4+]+1[O2]->2[N2]+1[O2+]	4.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B097)
1[N4+]+1[O2_a]->1[O2]+1[N2]+1[N2+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B098)
1[N4+]+1[O2_b]->1[O2]+1[N2]+1[N2+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B099)
1[N4+]+1[N_2D]->1[N]+1[N2]+1[N2+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B101)
1[N4+]+1[N_2P]->1[N]+1[N2]+1[N2+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B102)
1[N4+]+1[H2O]->2[N2]+1[H2O+]	2.400E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B104)
1[H2O+]+1[Hex]->1[He]+1[H]+1[H]+1[O+]	1.000E-20	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B105)
1[H2O+]+1[O2]->1[H2O]+1[O2+]	2.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B106)
1[H2O+]+1[NO]->1[H2O]+1[NO+]	5.900E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B107)
1[H2O+]+1[H2O]->1[OH]+1[H3O+]	1.800E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B108)
1[H3O+]+1[Hex]->1[He]+1[H]+1[H2O+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B109)
1[H3O+]+1[NO]->1[H]+1[H2O]+1[NO+]	1.500E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B110)
1[O2+H2O]+1[Hex]->1[He]+1[H2O]+1[O2+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B111)
1[O2+H2O]+1[O_1D]->1[O]+1[H2O]+1[O2+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B112)
1[O2+H2O]+1[O_1S]->1[O]+1[H2O]+1[O2+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B113)
1[O2+H2O]+1[O2_a]->1[O2]+1[H2O]+1[O2+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B115)
1[O2+H2O]+1[O2_b]->1[O2]+1[H2O]+1[O2+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B116)
1[O2+H2O]+1[N_2D]->1[N]+1[H2O]+1[O2+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B117)
1[O2+H2O]+1[N_2P]->1[N]+1[H2O]+1[O2+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B118)
1[O2+H2O]+1[NO]->1[O2]+1[H2O]+1[NO+]	5.300E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B119)
1[O2+H2O]+1[H2O]->1[O2]+1[OH]+1[H3O+]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B120)
1[O2+H2O]+1[H2O]->1[O2]+1[H3O+OH]	1.000E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B121)
1[H3O+OH]+1[Hex]->1[He]+1[OH]+1[H3O+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B122)
1[H3O+OH]+1[O_1D]->1[O]+1[OH]+1[H3O+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B123)
1[H3O+OH]+1[O_1S]->1[O]+1[OH]+1[H3O+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B124)
1[H3O+OH]+1[O2_a]->1[O2]+1[OH]+1[H3O+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B125)
1[H3O+OH]+1[O2_b]->1[O2]+1[OH]+1[H3O+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B126)
1[H3O+OH]+1[N_2D]->1[N]+1[OH]+1[H3O+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B127)
1[H3O+OH]+1[N_2P]->1[N]+1[OH]+1[H3O+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B128)
1[H3O+OH]+1[H2O]->1[OH]+1[H3O+H2O]	1.400E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B129)
1[H3O+H2O]+1[Hex]->1[He]+1[H2O]+1[H3O+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B130)
1[H3O+H2O]+1[O_1D]->1[O]+1[H2O]+1[H3O+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B131)
1[H3O+H2O]+1[O_1S]->1[O]+1[H2O]+1[H3O+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B132)
1[H3O+H2O]+1[O2_a]->1[O2]+1[H2O]+1[H3O+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B133)
1[H3O+H2O]+1[N_2D]->1[N]+1[H2O]+1[H3O+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B134)
1[H3O+H2O]+1[N_2P]->1[N]+1[H2O]+1[H3O+]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B135)
1[H3O+H2O]+1[N2]->1[N2]+1[H2O]+1[H3O+]	7.000E-26	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B136)
1[O2+]+1[O2]+1[H2O]->1[O2]+1[O2+H2O]	2.900E-28	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B149)
1[N+]+1[He]+1[O]->1[He]+1[NO+]	1.000E-29	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B153)
1[N+]+1[O]+1[H2O]->1[H2O]+1[NO+]	1.000E-29	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B157)
1[H3O+]+1[He]+1[H2O]->1[He]+1[H3O+H2O]	6.650E-28	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B162)
1[H3O+]+1[O2]+1[H2O]->1[O2]+1[H3O+H2O]	3.700E-27	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B163)
1[H3O+]+2[H2O]->1[H2O]+1[H3O+H2O]	7.000E-28	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (B165)
1[He]+1[He2x]->3[He]	4.900E-16	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C001)
1[He]+1[O_1D]->1[He]+1[O]	1.000E-13	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C002)
1[Hex]+1[He2x]->2[He]+1[He+]+1[e]	5.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C012)

1[Hex]+1[He2x]->1[He]+1[He2+]+1[e]	2.000E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C013)
1[Hex]+1[O]->1[He]+1[O+]+1[e]	2.600E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C014)
1[Hex]+1[O_1D]->1[He]+1[O+]+1[e]	2.600E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C015)
1[Hex]+1[O_1S]->1[He]+1[O+]+1[e]	2.600E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C016)
1[Hex]+1[O2]->1[He]+1[O2+]+1[e]	2.600E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C017)
1[Hex]+1[O2_a]->1[He]+1[O2+]+1[e]	2.600E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C018)
1[Hex]+1[O2_b]->1[He]+1[O2+]+1[e]	2.600E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C019)
1[Hex]+1[O3]->1[He]+1[O]+1[O2+]+1[e]	2.600E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C020)
1[Hex]+1[N2]->1[He]+1[N]+1[N+]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C021)
1[Hex]+1[H2O]->1[He]+1[H2O+]+1[e]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C023)
1[He2x]+1[He2x]->3[He]+1[He+]+1[e]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C024)
1[He2x]+1[He2x]->2[He]+1[He2+]+1[e]	1.200E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C025)
1[He2x]+1[O]->2[He]+1[O+]+1[e]	3.600E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C026)
1[He2x]+1[O_1D]->2[He]+1[O+]+1[e]	3.600E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C027)
1[He2x]+1[O_1S]->2[He]+1[O+]+1[e]	3.600E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C028)
1[He2x]+1[O2]->2[He]+1[O2+]+1[e]	3.600E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C029)
1[He2x]+1[O3]->2[He]+1[O]+1[O2+]+1[e]	3.600E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C030)
1[He2x]+1[N2]->2[He]+1[N2+]+1[e]	3.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C031)
1[O]+1[O_1D]->1[O]+1[O]	8.000E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C033)
1[O]+1[O2_a]->1[O]+1[O2]	2.000E-16	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C036)
1[O]+1[O3]->1[O2]+1[O2_a]	6.490E-13	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C046)
1[O]+1[N_2D]->1[O_1D]+1[N]	4.000E-13	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C047)
1[O]+1[NO]->1[NO2]	3.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C051)
1[O]+1[NO2]->1[NO3]	2.200E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C052)
1[O_1D]+1[O3]->1[O]+1[O3]	2.410E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C065)
1[O_1D]+1[NO]->1[O]+1[NO]	1.500E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C067)
1[O_1D]+1[NO2]->1[O2]+1[NO]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C069)
1[O_1D]+1[N2O]->1[O]+1[O]+1[N2]	7.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C071)
1[O_1D]+1[H2O]->1[O]+1[H2O]	1.200E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C078)
1[O_1S]+1[O2_a]->3[O]	3.200E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C082)
1[O_1S]+1[O2_a]->1[O]+1[O2]	1.100E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C083)
1[O_1S]+1[O2_a]->1[O]+1[O2_b]	1.300E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C084)
1[O_1S]+1[O2_a]->1[O_1D]+1[O2]	3.600E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C085)
1[O_1S]+1[O2_a]->1[O_1D]+1[O2_b]	2.900E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C086)
1[O_1S]+1[O3]->1[O]+1[O]+1[O2]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C087)
1[O_1S]+1[O3]->2[O2]	5.800E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C089)
1[O_1S]+1[NO]->1[O]+1[NO]	2.900E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C090)
1[O_1S]+1[NO]->1[O_1D]+1[NO]	5.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C091)
1[O_1S]+1[NO2]->1[O]+1[O]+1[NO]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C092)
1[O_1S]+1[N2]->1[O]+1[N2]	5.000E-17	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C093)
1[O_1S]+1[N2O]->1[O]+1[O]+1[N2]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C094)
1[O_1S]+1[N2O]->1[O]+1[N2O]	9.300E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C095)
1[O_1S]+1[H2O]->1[O]+1[H2O]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C100)
1[O_1S]+1[H2O]->1[O_1D]+1[H2O]	1.500E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C101)
1[O_1S]+1[H2O]->2[OH]	5.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C102)
1[O2]+1[N_2P]->1[O_1D]+1[NO]	2.000E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C121)
1[O2]+1[N_2P]->1[O_1S]+1[NO]	2.000E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C122)
1[O2_a]+1[NO]->1[O]+1[NO2]	4.880E-18	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C131)
1[O2_a]+1[H2O]->1[O2]+1[H2O]	1.500E-17	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C135)
1[O2_b]+1[O3]->1[O]+2[O2_a]	1.800E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C138)
1[O2_b]+1[N2]->1[O2]+1[N2]	2.000E-15	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C142)
1[O2_b]+1[H2O]->1[O2]+1[H2O]	4.000E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C144)
1[O2_b]+1[H2O]->1[O2_a]+1[H2O]	4.600E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C145)
1[O3]+1[N_2D]->1[O]+1[O2]+1[N]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C149)
1[O3]+1[N_2D]->1[O2]+1[NO]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C150)
1[O3]+1[N_2P]->1[O]+1[O2]+1[N]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C151)
1[N_2D]+1[NO]->1[O_1D]+1[N2]	4.500E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C171)
1[N_2D]+1[NO]->1[O_1S]+1[N2]	4.500E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C172)
1[N_2D]+1[N2O]->1[O]+1[N]+1[N2]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C175)
1[N_2P]+1[NO]->1[O]+1[N2]	3.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C177)
1[N_2P]+1[NO2]->1[O]+1[N]+1[NO]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C178)
1[N_2P]+1[N2]->1[N]+1[N2]	2.000E-18	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C179)
1[N_2P]+1[N2O]->1[O]+1[N]+1[N2]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C181)
1[He]+1[Hex]+1[O]->2[He]+1[O+]+1[e]	1.600E-31	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C209)
1[He]+1[Hex]+1[O_1D]->2[He]+1[O+]+1[e]	1.600E-31	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C210)
1[He]+1[Hex]+1[O2]->2[He]+1[O2+]+1[e]	1.600E-31	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C211)
1[He]+1[Hex]+1[O2_a]->2[He]+1[O2+]+1[e]	1.600E-31	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C212)
1[He]+1[Hex]+1[O2_b]->2[He]+1[O2+]+1[e]	1.600E-31	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C213)
1[He]+1[Hex]+1[O3]->2[He]+1[O]+1[O2+]+1[e]	1.600E-31	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C214)

1[He]+1[O]+1[O]->1[He]+1[O2]	1.000E-33	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C215)
1[He]+1[O]+1[O]->1[He]+1[O2_a]	9.880E-35	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C216)
1[He]+1[O]+1[O2_a]->1[He]+1[O]+1[O2]	1.000E-32	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C218)
1[He]+1[O]+1[NO]->1[He]+1[NO2]	1.000E-31	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C220)
1[O]+1[O]+1[O2_a]->1[O2]+1[O2_a]	7.400E-33	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C229)
1[O]+1[O2]+1[O2_a]->1[O]+2[O2]	1.000E-32	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C234)
1[O2]+2[O2_a]->1[O3]+1[O3]	1.000E-31	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C250)
2[N]+1[H2O]->1[N2]+1[H2O]	3.900E-33	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (C257)
1[He2+]+1[O-]->2[He]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (E004)
1[He2+]+1[O2-]->2[He]+1[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (E005)
1[He2+]+1[O3-]->2[He]+1[O3]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (E006)
1[O4+]+1[O-]->1[O2]+1[O3]	4.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (E030)
1[O4+]+1[O2-]->1[O]+1[O]+2[O2]	2.000E-06	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (E031)
1[O4+]+1[O3-]->1[O]+3[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (E033)
1[H2O+]+1[O-]->1[O]+1[H2O]	4.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (E081)
1[H2O+]+1[O2-]->1[O2]+1[H2O]	4.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Mu-2] (E082)
1[O]+1[O2]+1[N2]->1[O3]+1[N2]	1.544E-27	-2.600E+00	0.000E+00 Tg(K)	[At-1] (1)
1[O]+2[O2]->1[O3]+1[O2]	1.654E-27	-2.600E+00	0.000E+00 Tg(K)	[At-1] (1)
2[N2_A]->1[N2_C]+1[N2]	5.543E-04	-2.640E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (104)
1[N_2D]+1[O2]->1[NO]+1[O]	8.660E-14	5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (135)
1[N_2D]+1[O2]->1[NO]+1[O_1D]	3.464E-13	5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (136)
1[O2+]+2[O2]->1[O4+]+1[O2]	2.028E-22	-3.200E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (167)
1[O2+]+2[N2]->1[O2+N2]+1[N2]	8.100E-26	-2.000E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (168)
1[NO+]+2[N2]->1[NO+N2]+1[N2]	1.586E-20	-4.400E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (169)
1[O+]+2[N2]->1[NO+]+1[N]+1[N2]	5.400E-24	-2.000E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (175)
1[O+]+1[N2]+1[O2]->1[NO+]+1[N]+1[O2]	5.400E-24	-2.000E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (175)
1[N2+]+1[O]->1[NO+]+1[N]	2.252E-09	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (198)
1[N2+]+1[O]->1[O+]+1[N2]	3.129E-11	-2.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (199)
1[O2-]+1[O2]+1[N2]->1[O4-]+1[N2]	1.050E-28	-1.000E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (234)
1[O2-]+2[O2]->1[O4-]+1[O2]	1.050E-28	-1.000E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (234)
1[O-]+1[O2]+1[N2]->1[O3-]+1[N2]	3.300E-28	-1.000E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (235)
1[O-]+2[O2]->1[O3-]+1[O2]	3.300E-28	-1.000E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (235)
1[O2-]+1[N2+]->1[O2]+1[N2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[O2-]+1[O2+]->2[O2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[O2-]+1[N+]->1[O2]+1[N]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[O2-]+1[NO2+]->1[O2]+1[NO2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[O2-]+1[N2O+]->1[O2]+1[N2O]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[O-]+1[N2+]->1[O]+1[N2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[O-]+1[O2+]->1[O]+1[O2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[O-]+1[N+]->1[O]+1[N]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[O-]+1[O+]->1[O]+1[O]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[O-]+1[NO+]->1[O]+1[NO]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[O-]+1[NO2+]->1[O]+1[NO2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[O-]+1[N2O+]->1[O]+1[N2O]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[O3-]+1[N2+]->1[O3]+1[N2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[O3-]+1[N+]->1[O3]+1[N]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[O3-]+1[NO+]->1[O3]+1[NO]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[O3-]+1[NO2+]->1[O3]+1[NO2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[O3-]+1[N2O+]->1[O3]+1[N2O]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO-]+1[N2+]->1[NO]+1[N2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO-]+1[O2+]->1[NO]+1[O2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO-]+1[N+]->1[NO]+1[N]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO-]+1[O+]->1[NO]+1[O]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO-]+1[NO+]->2[NO]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO-]+1[NO2+]->1[NO]+1[NO2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO-]+1[N2O+]->1[NO]+1[N2O]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO2-]+1[N2+]->1[NO2]+1[N2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO2-]+1[O2+]->1[NO2]+1[O2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO2-]+1[N+]->1[NO2]+1[N]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO2-]+1[O+]->1[NO2]+1[O]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO2-]+1[NO+]->1[NO2]+1[NO]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO2-]+1[NO2+]->1[NO2]+1[NO2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO2-]+1[N2O+]->1[NO2]+1[N2O]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO3-]+1[N2+]->1[NO3]+1[N2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO3-]+1[O2+]->1[NO3]+1[O2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO3-]+1[N+]->1[NO3]+1[N]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO3-]+1[O+]->1[NO3]+1[O]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO3-]+1[NO+]->1[NO3]+1[NO]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[NO3-]+1[NO2+]->1[NO3]+1[NO2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00 Tg(K)	[Ko-3] (I)

1[NO3-]+1[N2O+]->1[NO3]+1[N2O]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[N2O-]+1[N2+]->1[N2O]+1[N2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[N2O-]+1[O2+]->1[N2O]+1[O2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[N2O-]+1[N+]->1[N2O]+1[N]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[N2O-]+1[O+]->1[N2O]+1[O]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[N2O-]+1[NO+]->1[N2O]+1[NO]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[N2O-]+1[NO2+]->1[N2O]+1[NO2]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[N2O-]+1[N2O+]->1[N2O]+1[N2O]	3.464E-06	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (I)
1[O2-]+1[N2+]+1[N2]->1[O2]+2[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (V)
1[O2-]+1[N2+]+1[O2]->2[O2]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (V)
1[O2-]+1[O2+]+1[N2]->2[O2]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (V)
1[O2-]+1[O2+]+1[O2]->3[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (V)
1[O2-]+1[O+]+1[N2]->1[O2]+1[O]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (V)
1[O2-]+1[O+]+1[O2]->1[O2]+1[O]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (V)
1[O2-]+1[N+]+1[N2]->1[O2]+1[N]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (V)
1[O2-]+1[N+]+1[O2]->1[O2]+1[N]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (V)
1[O2-]+1[NO+]+1[N2]->1[O2]+1[NO]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (V)
1[O2-]+1[NO+]+1[O2]->1[O2]+1[NO]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (V)
1[O-]+1[N2+]+1[N2]->1[O]+1[N2]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (V)
1[O-]+1[O2+]+1[N2]->1[O]+1[O2]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (V)
1[O-]+1[O2+]+1[O2]->1[O]+2[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (V)
1[O-]+1[O+]+1[N2]->1[O]+1[O]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (V)
1[O-]+1[O+]+1[O2]->1[O]+1[O]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (V)
1[O-]+1[N+]+1[N2]->1[O]+1[N]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (V)
1[O-]+1[N+]+1[O2]->1[O]+1[N]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (V)
1[O-]+1[NO+]+1[N2]->1[O]+1[NO]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (V)
1[O-]+1[NO+]+1[O2]->1[O]+1[NO]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (V)
1[O2-]+1[N+]+1[N2]->1[NO2]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (VI)
1[O2-]+1[N+]+1[O2]->1[NO2]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (VI)
1[O2-]+1[O+]+1[N2]->1[O3]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (VI)
1[O2-]+1[O+]+1[O2]->1[O3]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (VI)
1[O2-]+1[NO+]+1[N2]->1[NO3]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (VI)
1[O2-]+1[NO+]+1[O2]->1[NO3]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (VI)
1[O-]+1[N2+]+1[N2]->1[N2O]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (VI)
1[O-]+1[N2+]+1[O2]->1[N2O]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (VI)
1[O-]+1[O2+]+1[N2]->1[O3]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (VI)
1[O-]+1[O2+]+1[O2]->1[O3]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (VI)
1[O-]+1[NO+]+1[N2]->1[NO2]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (VI)
1[O-]+1[NO+]+1[O2]->1[NO2]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (VI)
1[O-]+1[O+]+1[N2]->1[O2]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (VI)
1[O-]+1[O+]+1[O2]->2[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (VI)
1[O-]+1[N+]+1[N2]->1[NO]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (VI)
1[O-]+1[N+]+1[O2]->1[NO]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (VI)
1[O2-]+1[O2]->2[O2]+1[e]	1.559E-11	5.000E-01	-5.590E+03	Tg(K)	[Ko-3] (57)
1[O2_b]+1[O]->1[O2]+1[O_1D]	5.997E-11	-1.000E-01	-4.201E+03	Tg(K)	[Ko-3] (130)
1[O4+]+1[N2]->1[O2+N2]+1[O2]	2.957E-18	2.500E+00	-2.650E+03	Tg(K)	[Ko-3] (226)
1[O2+N2]+1[N2]->1[O2+]+2[N2]	1.480E+07	-5.300E+00	-2.357E+03	Tg(K)	[Ko-3] (231)
1[O4+]+1[O2]->1[O2+]+2[O2]	2.673E+04	-4.000E+00	-5.030E+03	Tg(K)	[Ko-3] (227)
2[N]+1[N2]->2[N2]	8.270E-34	0.000E+00	5.000E+02	Tg(K)	[Ko-3] (90)
2[N]+1[N2]->1[N2_A]+1[N2]	8.270E-34	0.000E+00	5.000E+02	Tg(K)	[Ko-3] (90)
2[N]+1[O2]->1[N2]+1[O2]	8.270E-34	0.000E+00	5.000E+02	Tg(K)	[Ko-3] (90)
2[N]+1[O2]->1[N2_A]+1[O2]	8.270E-34	0.000E+00	5.000E+02	Tg(K)	[Ko-3] (90)
1[O]+1[O]+1[N2]->1[O2_a]+1[N2]	2.760E-34	0.000E+00	7.200E+02	Tg(K)	[Ko-3] (91)
1[O]+1[O]+1[N2]->1[O2_b]+1[N2]	2.760E-34	0.000E+00	7.200E+02	Tg(K)	[Ko-3] (91)
1[O]+1[O]+1[O2]->1[O2_b]+1[O2]	2.450E-31	-6.300E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (92)
1[N]+1[O]+1[N2]->1[NO]+1[N2]	1.760E-31	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (93)
1[N]+1[O]+1[O2]->1[NO]+1[O2]	1.760E-31	-5.000E-01	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (93)
1[NO]+1[NO2]->1[N2O3]	3.300E-27	0.000E+00	4.667E+03	Tg(K)	[At-1]
1[NO2]+1[NO2]->1[N2O4]	5.200E-29	0.000E+00	6.643E+03	Tg(K)	[At-1]
1[NO2]+1[NO3]->1[N2O5]	2.700E-27	0.000E+00	1.100E+04	Tg(K)	[At-1]
1[NO2]+1[NO3]->1[NO]+1[NO2]+1[O2]	4.500E-14	0.000E+00	-1.260E+03	Tg(K)	[He-1]
1[N]+1[O2]->1[NO]+1[O]	1.500E-11	0.000E+00	-3.600E+03	Tg(K)	[He-1]
1[N]+1[NO]->1[N2]+1[O]	2.100E-11	0.000E+00	1.000E+02	Tg(K)	[He-1]
1[N]+1[NO2]->1[N2O]+1[O]	5.800E-12	0.000E+00	2.200E+02	Tg(K)	[At-1]
1[NO3]+1[NO3]->1[NO2]+1[NO2]+1[O2]	8.500E-13	0.000E+00	-2.450E+03	Tg(K)	[At-1]
1[O]+1[O3]->2[O2]	8.000E-12	0.000E+00	-2.060E+03	Tg(K)	[At-1] (2)
1[O_1D]+1[O2]->1[O]+1[O2]	3.200E-11	0.000E+00	6.700E+01	Tg(K)	[At-1] (3)
1[O_1D]+1[O3]->2[O2]	1.200E-10	0.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[At-1] (4)

1[O_1D]+1[O3]->1[O2]+1[O]+1[O]	1.200E-10	0.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[At-1] (4)
1[O]+1[NO2]->1[NO]+1[O2]	5.500E-12	0.000E+00	1.880E+02	Tg(K)	[At-1] (32)
1[O]+1[NO3]->1[NO2]+1[O2]	1.700E-11	0.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[At-1] (34)
1[O_1D]+2[N2]->1[N2O]+1[N2]	2.800E-36	0.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[At-1] (35)
1[O_1D]+1[N2]->1[O]+1[N2]	1.800E-11	0.000E+00	1.070E+02	Tg(K)	[At-1] (36)
1[O_1D]+1[N2O]->1[N2]+1[O2]	4.400E-11	0.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[At-1] (37)
1[O_1D]+1[N2O]->2[NO]	7.200E-11	0.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[At-1] (37)
1[O_1D]+1[N2O]->1[O]+1[N2O]	1.000E-12	0.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[At-1] (37)
2[NO]+1[O2]->1[NO2]+1[NO2]	3.300E-39	0.000E+00	5.300E+02	Tg(K)	[At-1] (53)
1[NO]+1[O3]->1[NO2]+1[O2]	1.400E-12	0.000E+00	-1.310E+03	Tg(K)	[At-1] (54)
1[NO]+1[NO3]->1[NO2]+1[NO2]	1.800E-11	0.000E+00	1.100E+02	Tg(K)	[At-1] (57)
1[NO2]+1[O3]->1[NO3]+1[O2]	1.400E-13	0.000E+00	-2.470E+03	Tg(K)	[At-1] (58)
1[O2_a]+1[N]->1[NO]+1[O]	2.000E-14	0.000E+00	-6.000E+02	Tg(K)	[Ko-3] (121)
1[O2_b]+1[N2]->1[O2_a]+1[N2]	4.900E-15	0.000E+00	-2.530E+02	Tg(K)	[Ko-3] (127)
1[O_1D]+1[O2]->1[O]+1[O2_b]	2.560E-11	0.000E+00	6.700E+01	Tg(K)	[Ko-3] (145)
1[O_1S]+1[O2]->1[O]+1[O2x]	2.150E-12	0.000E+00	-8.500E+02	Tg(K)	[Ko-3] (153)
1[O_1S]+1[O2]->1[O_1D]+1[O2]	2.150E-12	0.000E+00	-8.500E+02	Tg(K)	[Ko-3] (154)
1[O_1S]+1[O]->1[O_1D]+1[O]	5.000E-11	0.000E+00	-3.010E+02	Tg(K)	[Ko-3] (164)
1[N2+]+1[N]+1[N2]->1[N3]+1[N2]	9.000E-30	0.000E+00	4.000E+02	Tg(K)	[Ko-3] (166)
1[N+]+2[N2]->1[N3]+1[N2]	9.000E-30	0.000E+00	4.000E+02	Tg(K)	[Ko-3] (172)
1[N2+]+1[N]->1[N+]+1[N2]	2.400E-15	1.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ko-3] (202)
1[O4-]+1[N2]->1[O2-]+1[O2]+1[N2]	1.000E-10	0.000E+00	-1.044E+03	Tg(K)	[Ko-3] (262)
1[O]+1[NO]+1[N2]->1[NO2]+1[N2]	3.500E-27	-1.780E+00	-1.340E+02	Tg(K)	[At-1] (31)
1[O]+1[NO2]+1[N2]->1[NO3]+1[N2]	7.500E-27	-1.820E+00	-2.940E+02	Tg(K)	[At-1] (33)
1[NO]+1[NO2]+1[N2]->1[N2O3]+1[N2]	6.956E-15	-7.790E+00	-5.890E+01	Tg(K)	[At-1] (55)
1[NO2]+1[NO2]+1[N2]->1[N2O4]+1[N2]	7.300E-23	-4.200E+00	-3.300E+02	Tg(K)	[At-1] (59)
1[NO2]+1[NO3]+1[N2]->1[N2O5]+1[N2]	3.000E-31	-3.600E+00	-1.257E+03	Tg(K)	[At-1] (61)
1[N2O3]+1[N2]->1[NO]+1[NO2]+1[N2]	1.285E+15	-8.790E+00	-4.939E+03	Tg(K)	[At-1] (56)
1[N2O4]+1[N2]->1[NO2]+1[NO2]+1[N2]	8.250E+05	-4.230E+00	-6.742E+03	Tg(K)	[At-1] (60)
1[N2O5]+1[N2]->1[NO2]+1[NO3]+1[N2]	2.035E+04	-2.980E+00	-1.212E+04	Tg(K)	[At-1] (62)
1[O+]+1[N2]->1[NO+]+1[N]	8.412E-06	-2.480E+00	-4.790E+02	Tg(K)	[Ko-3] (187)
1[O+]+1[O2]->1[O2+]+1[O]	9.560E-08	-1.350E+00	-2.600E+02	Tg(K)	[Ko-3] (188)
1[N4+]+1[N2]->1[N2+]+2[N2]	1.541E-33	6.600E+00	1.273E+03	Tg(K)	[Ko-3] (221)
1[NO+N2]+1[N2]->1[NO+]+2[N2]	1.500E+06	-5.400E+00	-2.450E+03	Tg(K)	[Ko-3] (233)
1[N2_A]+1[N2_ap]->1[N4+]+1[e]	5.000E-11	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (25)
2[N2_ap]->1[N4+]+1[e]	2.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (26)
1[N_2D]+1[N_2P]->1[N2+]+1[e]	1.000E-12	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (27)
1[O]+1[N_2P]->1[NO+]+1[e]	1.000E-12	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (28)
1[O]+1[N_2D]->1[NO+]+1[e]	1.000E-12	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (28)
1[O2-]+1[N2_A]->1[O2]+1[N2]+1[e]	2.100E-09	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (60)
1[O2-]+1[N2_B]->1[O2]+1[N2]+1[e]	2.500E-09	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (61)
1[O-]+1[N2_A]->1[O]+1[N2]+1[e]	2.200E-09	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (64)
1[O-]+1[N2_B]->1[O]+1[N2]+1[e]	1.900E-09	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (65)
1[O2-]+1[N]->1[NO2]+1[e]	5.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (67)
1[O-]+1[N]->1[NO]+1[e]	2.600E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (69)
1[NO2-]+1[O]->1[NO3]+1[e]	1.000E-12	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (71)
1[N]+1[NO2]->1[N2]+1[O2]	7.000E-13	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (77)
1[N]+1[NO2]->1[N2]+1[O]+1[O]	9.100E-13	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (78)
1[N]+1[NO2]->2[NO]	2.300E-12	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (80)
1[O]+1[N2O5]->1[M]	3.000E-16	0.000E+00	0.000E+00		[He-2]
1[N]+1[O3]->1[NO]+1[O2]	2.000E-16	0.000E+00	0.000E+00		[At-1]
1[N]+1[NO3]->1[NO]+1[NO2]	3.000E-12	0.000E+00	0.000E+00		[He-1]
1[N2_A]+1[O2]->1[N2]+1[O]+1[O]	2.540E-12	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (100)
1[N2_A]+1[O2]->1[N2O]+1[O]	7.800E-14	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (101)
1[N2_A]+1[O]->1[NO]+1[N_2D]	7.000E-12	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (102)
1[N2_A]+1[N2O]->1[N2]+1[N]+1[NO]	1.000E-11	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (103)
1[N2_A]+1[N2]->2[N2]	3.000E-18	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (105)
1[N2_A]+1[O2]->1[N2]+1[O2_a]	1.290E-12	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (106)
1[N2_A]+1[O2]->1[N2]+1[O2_b]	1.290E-12	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (106)
1[N2_A]+1[N]->1[N2]+1[N_2P]	5.000E-11	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (107)
1[N2_A]+1[O]->1[N2]+1[O_1S]	2.100E-11	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (108)
1[N2_A]+1[NO]->1[N2]+1[NO]	7.000E-11	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (109)
1[N2_B]+1[N2]->1[N2_A]+1[N2]	5.000E-11	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (110)
1[N2_B]+1[un]->1[N2_A]+1[hv]	1.500E+05	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (111)
1[N2_B]+1[NO]->1[N2_A]+1[NO]	2.400E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (112)
1[N2_B]+1[O2]->1[N2]+1[O]+1[O]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (113)
1[N2_ap]+1[N2]->1[N2_B]+1[N2]	2.000E-13	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (114)
1[N2_ap]+1[O2]->1[N2]+1[O]+1[O]	2.800E-11	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (115)
1[N2_ap]+1[NO]->1[N2]+1[N]+1[O]	3.600E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Ko-3] (116)

1[N2_C]+1[un]->1[N2_B]+1[hv]	3.000E+07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (117)
1[N2_C]+1[N2]->1[N2_ap]+1[N2]	1.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (118)
1[N2_C]+1[O2]->1[N2]+1[O]+1[O_1S]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (119)
1[O2_a]+1[N2]->1[O2]+1[N2]	3.000E-21	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (122)
1[O2_a]+1[NO]->1[O2]+1[NO]	2.500E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (125)
1[O2_b]+1[NO]->1[O2_a]+1[NO]	4.000E-14	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (131)
1[O2x]+1[O2]->1[O2_b]+1[O2_b]	2.900E-13	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (132)
1[O2x]+1[N2]->1[O2_b]+1[N2]	3.000E-13	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (133)
1[O2x]+1[O]->1[O2_b]+1[O_1D]	9.000E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (134)
1[N_2D]+1[NO]->1[N2O]	6.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (137)
1[N_2D]+1[N2O]->1[NO]+1[N2]	3.000E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (138)
1[N_2D]+1[N2]->1[N]+1[N2]	6.000E-15	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (139)
1[N_2P]+1[O2]->1[NO]+1[O]	2.600E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (140)
1[N_2P]+1[NO]->1[N2_A]+1[O]	3.400E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (141)
1[N_2P]+1[N2]->1[N_2D]+1[N2]	2.000E-18	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (142)
1[N_2P]+1[N]->1[N_2D]+1[N]	1.800E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (143)
1[O_1D]+1[NO]->1[N]+1[O2]	1.700E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (149)
1[O_1S]+1[N2]->1[M]	5.000E-17	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (152)
1[O_1S]+1[O3]->1[O_1D]+1[O]+1[O2]	2.900E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (155)
1[O_1S]+1[N2O]->1[O_1D]+1[N2O]	3.100E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (160)
1[O_1S]+1[O2_a]->1[O]+1[O2_a]	1.300E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (163)
1[NO+]+1[O2]+1[N2]->1[NO+O2]+1[N2]	3.000E-31	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (170)
1[NO+]+2[O2]->1[NO+O2]+1[O2]	9.000E-32	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (171)
1[N+]+1[O]+1[N2]->1[NO+]+1[N2]	1.000E-29	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (173)
1[N+]+1[O]+1[O2]->1[NO+]+1[O2]	1.000E-29	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (173)
1[N+]+1[N]+1[N2]->1[N2+]+1[N2]	1.000E-29	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (174)
1[N+]+1[N]+1[O2]->1[N2+]+1[O2]	1.000E-29	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (174)
1[O+]+1[O]+1[N2]->1[O2+]+1[N2]	1.000E-29	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (176)
1[O+]+1[N]+1[N2]->1[NO+]+1[N2]	1.000E-29	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (177)
1[O+]+1[N]+1[O2]->1[NO+]+1[O2]	1.000E-29	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (177)
1[N+]+1[O2]->1[O2+]+1[N]	2.800E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (178)
1[N+]+1[O2]->1[NO+]+1[O]	2.500E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (179)
1[N+]+1[O2]->1[O+]+1[NO]	2.800E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (180)
1[N+]+1[O2]->1[N+]+1[O+]	1.000E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (181)
1[N+]+1[O3]->1[NO+]+1[O2]	5.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (182)
1[N+]+1[NO]->1[N+]+1[NO+]	8.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (183)
1[N+]+1[NO]->1[N2+]+1[O]	3.000E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (184)
1[N+]+1[NO]->1[O+]+1[N2]	1.000E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (185)
1[N+]+1[N2O]->1[NO+]+1[N2]	5.500E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (186)
1[O+]+1[O3]->1[O2+]+1[O2]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (189)
1[O+]+1[NO]->1[NO+]+1[O]	2.400E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (190)
1[O+]+1[NO]->1[O2+]+1[N]	3.000E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (191)
1[O+]+1[N_2D]->1[N+]+1[O]	1.300E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (192)
1[O+]+1[NO2]->1[NO2+]+1[O]	1.600E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (193)
1[O+]+1[N2O]->1[N2O+]+1[O]	4.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (194)
1[O+]+1[N2O]->1[NO+]+1[NO]	2.300E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (195)
1[O+]+1[N2O]->1[O2+]+1[N2]	2.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (196)
1[N2+]+1[O3]->1[O2+]+1[O]+1[N2]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (200)
1[N2+]+1[N2_A]->1[N3+]+1[N]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (201)
1[N2+]+1[NO]->1[NO+]+1[N2]	3.300E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (203)
1[N2+]+1[N2O]->1[NO+]+1[N2]+1[N]	4.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (204)
1[N2+]+1[N2O]->1[N2O+]+1[N2]	5.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (205)
1[O2+]+1[N2]->1[NO+]+1[NO]	1.000E-17	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (206)
1[O2+]+1[N]->1[NO+]+1[O]	1.200E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (207)
1[O2+]+1[NO]->1[NO+]+1[O2]	4.400E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (208)
1[O2+]+1[NO2]->1[NO+]+1[O3]	1.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (209)
1[O2+]+1[NO2]->1[NO2+]+1[O2]	6.600E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (210)
1[O2+]+1[N2O5]->1[NO2+]+1[NO3]+1[O2]	8.800E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (211)
1[NO+]+1[O3]->1[NO2+]+1[O2]	1.000E-15	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (212)
1[NO+]+1[N2O5]->1[NO2+]+1[NO2]+1[NO2]	5.900E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (213)
1[N3+]+1[O2]->1[O2+]+1[N]+1[N2]	2.300E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (214)
1[N3+]+1[O2]->1[NO2+]+1[N2]	4.400E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (215)
1[N3+]+1[N]->1[N2+]+1[N2]	6.600E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (216)
1[N3+]+1[NO]->1[NO+]+1[N]+1[N2]	7.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (217)
1[N3+]+1[NO]->1[N2O+]+1[N2]	7.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (218)
1[NO2+]+1[NO]->1[NO+]+1[NO2]	2.900E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (219)
1[N2O+]+1[NO]->1[NO+]+1[N2O]	2.900E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (220)
1[N4+]+1[O2]->1[O2+]+2[N2]	2.500E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (222)
1[N4+]+1[O]->1[O+]+2[N2]	2.500E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (223)

1[N4+]+1[N]->1[N+]+2[N2]	1.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (224)
1[N4+]+1[NO]->1[NO+]+2[N2]	4.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (225)
1[O4+]+1[O2_a]->1[O2+]+2[O2]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (228)
1[O4+]+1[O2_b]->1[O2+]+2[O2]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (228)
1[O4+]+1[O]->1[O2+]+1[O3]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (229)
1[O4+]+1[NO]->1[NO+]+2[O2]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (230)
1[O2+N2]+1[O2]->1[O4+]+1[N2]	1.000E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (232)
1[O-]+1[NO]+1[N2]->1[NO2-]+1[N2]	1.000E-29	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (236)
1[O-]+1[NO]+1[O2]->1[NO2-]+1[O2]	1.000E-29	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (236)
1[O2-]+1[NO2]->1[NO2-]+1[O2]	8.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (239)
1[O2-]+1[NO3]->1[O2+]+1[NO3-]	5.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (240)
1[O2-]+1[N2O]->1[O3-]+1[N2]	1.000E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (241)
1[O-]+1[NO2]->1[NO2-]+1[O]	1.200E-09	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (244)
1[O-]+1[N2O]->1[NO-]+1[NO]	2.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (245)
1[O-]+1[N2O]->1[NO2-]+1[O]	2.000E-12	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (246)
1[O3-]+1[NO]->1[NO3-]+1[O]	1.000E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (248)
1[O3-]+1[NO3]->1[O3+]+1[NO3-]	5.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (252)
1[NO-]+1[O2]->1[O2-]+1[NO]	5.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (253)
1[NO-]+1[N2O]->1[NO2-]+1[N2]	2.800E-14	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (255)
1[NO2-]+1[NO3]->1[NO2+]+1[NO3-]	5.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (258)
1[NO2-]+1[N2O5]->1[NO3-]+1[NO3+]+1[NO]	7.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (259)
1[NO3-x]+1[NO]->1[NO2-]+1[NO2]	1.500E-11	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (261)
1[O4-]+1[O]->1[O3-]+1[O2]	4.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (263)
1[O4-]+1[NO]->1[NO3-x]+1[O2]	2.500E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (264)
1[O4-]+1[O]->1[O-]+2[O2]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (265)
1[O4-]+1[O2_a]->1[O2-]+2[O2]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (266)
1[O4-]+1[O2_b]->1[O2-]+2[O2]	1.000E-10	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (266)
1[O2-]+1[N2+]->1[O2+]+2[N]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O2-]+1[O2+]->1[O2+]+1[O]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O2-]+1[NO+]->1[O2+]+1[N]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O2-]+1[NO2+]->1[O2+]+1[N]+1[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O2-]+1[N2O+]->1[O2+]+1[N2+]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O2-]+1[N3+]->1[O2+]+1[N2+]+1[N]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O2-]+1[N4+]->1[O2+]+2[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O2-]+1[O4+]->3[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O2-]+1[NO+N2]->1[O2+]+1[NO]+1[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O2-]+1[NO+O2]->1[O2+]+1[NO]+1[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O2-]+1[NO+NO]->1[O2+]+2[NO]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O2-]+1[O2+N2]->2[O2+]+1[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O-]+1[N2+]->1[O]+2[N]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O-]+1[O2+]->3[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O-]+1[NO+]->1[O]+1[N]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O-]+1[NO2+]->1[O]+1[N]+1[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O-]+1[N2O+]->1[O]+1[N2]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O-]+1[N3+]->1[O]+1[N2]+1[N]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O-]+1[N4+]->1[O]+2[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O-]+1[O4+]->1[O]+2[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O-]+1[NO+N2]->1[O]+1[NO]+1[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O-]+1[NO+O2]->1[O]+1[NO]+1[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O-]+1[NO+NO]->1[O]+2[NO]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O-]+1[O2+N2]->1[O]+1[O2]+1[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O3-]+1[N2+]->1[O3+]+2[N]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O3-]+1[O2+]->1[O3+]+1[O]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O3-]+1[NO+]->1[O3+]+1[N]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O3-]+1[NO2+]->1[O3+]+1[N]+1[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O3-]+1[N2O+]->1[O3+]+1[N2]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O3-]+1[N3+]->1[O3+]+1[N2]+1[N]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O3-]+1[N4+]->1[O3+]+2[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O3-]+1[O4+]->1[O3+]+2[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O3-]+1[NO+N2]->1[O3+]+1[NO]+1[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O3-]+1[NO+O2]->1[O3+]+1[NO]+1[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O3-]+1[NO+NO]->1[O3+]+2[NO]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O3-]+1[O2+N2]->1[O3+]+1[O2]+1[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO-]+1[N2+]->1[NO]+2[N]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO-]+1[O2+]->1[NO]+1[O]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO-]+1[NO+]->1[NO]+1[N]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO-]+1[NO2+]->1[NO]+1[N]+1[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO-]+1[N2O+]->1[NO]+1[N2]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO-]+1[N3+]->1[NO]+1[N2]+1[N]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)

1[NO-]+1[N4+]->1[NO]+2[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO-]+1[O4+]->1[NO]+2[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO-]+1[NO+N2]->2[NO]+1[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO-]+1[NO+O2]->2[NO]+1[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO-]+1[NO+NO]->3[NO]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO-]+1[O2+N2]->1[NO]+1[O2]+1[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO2-]+1[N2+]->1[NO2]+2[N]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO2-]+1[O2+]->1[NO2]+1[O]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO2-]+1[NO+]->1[NO2]+1[N]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO2-]+1[NO2+]->1[NO2]+1[N]+1[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO2-]+1[N2O+]->1[NO2]+1[N2]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO2-]+1[N3+]->1[NO2]+1[N2]+1[N]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO2-]+1[N4+]->1[NO2]+2[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO2-]+1[O4+]->1[NO2]+2[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO2-]+1[NO+N2]->1[NO2]+1[NO]+1[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO2-]+1[NO+O2]->1[NO2]+1[NO]+1[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO2-]+1[NO+NO]->1[NO2]+2[NO]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO2-]+1[O2+N2]->1[NO2]+1[O2]+1[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO3-]+1[N2+]->1[NO3]+2[N]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO3-]+1[O2+]->1[NO3]+1[O]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO3-]+1[NO+]->1[NO3]+1[N]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO3-]+1[NO2+]->1[NO3]+1[N]+1[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO3-]+1[N2O+]->1[NO3]+1[N2]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO3-]+1[N3+]->1[NO3]+1[N2]+1[N]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO3-]+1[N4+]->1[NO3]+2[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO3-]+1[O4+]->1[NO3]+2[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO3-]+1[NO+N2]->1[NO3]+1[NO]+1[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO3-]+1[NO+O2]->1[NO3]+1[NO]+1[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO3-]+1[NO+NO]->1[NO3]+2[NO]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[NO3-]+1[O2+N2]->1[NO3]+1[O2]+1[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[N2O-]+1[N2+]->1[N2O]+2[N]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[N2O-]+1[O2+]->1[N2O]+1[O]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[N2O-]+1[NO+]->1[N2O]+1[N]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[N2O-]+1[NO2+]->1[N2O]+1[N]+1[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[N2O-]+1[N2O+]->1[N2O]+1[N2]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[N2O-]+1[N3+]->1[N2O]+1[N2]+1[N]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[N2O-]+1[N4+]->1[N2O]+2[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[N2O-]+1[O4+]->1[N2O]+2[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[N2O-]+1[NO+N2]->1[N2O]+1[NO]+1[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[N2O-]+1[NO+O2]->1[N2O]+1[NO]+1[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[N2O-]+1[NO+NO]->1[N2O]+2[NO]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[N2O-]+1[O2+N2]->1[N2O]+1[O2]+1[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (II)
1[O4-]+1[N2+]->2[O2]+1[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (III)
1[O4-]+1[O2+]->3[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (III)
1[O4-]+1[N+]->2[O2]+1[N]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (III)
1[O4-]+1[O+]->2[O2]+1[O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (III)
1[O4-]+1[NO+]->2[O2]+1[NO]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (III)
1[O4-]+1[NO2+]->2[O2]+1[NO2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (III)
1[O4-]+1[N2O+]->2[O2]+1[N2O]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (III)
1[O4-]+1[N3+]->2[O2]+1[N]+1[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (IV)
1[O4-]+1[N4+]->2[O2]+2[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (IV)
1[O4-]+1[O4+]->3[O2]+1[O2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (IV)
1[O4-]+1[NO+N2]->2[O2]+1[NO]+1[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (IV)
1[O4-]+1[NO+O2]->3[O2]+1[NO]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (IV)
1[O4-]+1[NO+NO]->2[O2]+2[NO]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (IV)
1[O4-]+1[O2+N2]->3[O2]+1[N2]	1.000E-07	0.000E+00	0.000E+00	[Ko-3] (IV)
1[H2]+1[HO2]->1[H2O2]+1[H]	4.380E-12	0.000E+00	-1.075E+04 Tg(K)	[Ga-1] (1216)
1[H2O+]+1[O2-]+1[He]->1[H2O2]+1[He]	3.117E-19	-2.500E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ga-1] (1255)
1[H2O+]+1[O2-]+1[N2]->1[H2O2]+1[N2]	3.117E-19	-2.500E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ga-1] (1255)
1[H2O+]+1[O2-]+1[O2]->1[H2O2]+1[O2]	3.117E-19	-2.500E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ga-1] (1255)
1[H2O+]+1[O2-]+1[H2]->1[H2O2]+1[H2]	3.117E-19	-2.500E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ga-1] (1255)
1[H2O+]+1[O2-]+1[O3]->1[H2O2]+1[O3]	3.117E-19	-2.500E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ga-1] (1255)
1[H2O+]+1[O2-]+1[H2O]->1[H2O2]+1[H2O]	3.117E-19	-2.500E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ga-1] (1255)
2[OH]+1[He]->1[H2O2]+1[He]	7.670E-29	-0.800E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ga-1] (1338)
2[OH]+1[N2]->1[H2O2]+1[N2]	1.357E-28	-0.900E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ga-1] (1339)
2[OH]+1[O2]->1[H2O2]+1[O2]	1.357E-28	-0.900E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ga-1] (1340)
2[OH]+1[H2]->1[H2O2]+1[H2]	2.713E-28	-0.900E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ga-1] (1341)
2[OH]+1[H2O]->1[H2O2]+1[H2O]	6.784E-28	-0.900E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ga-1] (1342)
2[OH]+1[O3]->1[H2O2]+1[O3]	2.713E-28	-0.900E+00	0.000E+00 Tg(K)	[Ga-1] (1343)

2[HO2]->1[H2O2]+1[O2]	2.200E-13	0.000E+00	6.000E+02	Tg(K)	[Ga-1] (1481)
2[HO2]+1[He]->1[H2O2]+1[O2]+1[He]	1.900E-33	0.000E+00	9.800E+02	Tg(K)	[Ga-1] (1482)
2[HO2]+1[O2]->1[H2O2]+1[O2]+1[O2]	1.900E-33	0.000E+00	9.800E+02	Tg(K)	[Ga-1] (1483)
2[HO2]+1[N2]->1[H2O2]+1[O2]+1[N2]	1.900E-33	0.000E+00	9.800E+02	Tg(K)	[Ga-1] (1484)
2[HO2]+1[H2]->1[H2O2]+1[O2]+1[H2]	4.000E-33	0.000E+00	9.800E+02	Tg(K)	[Ga-1] (1485)
2[HO2]+1[H2O]->1[H2O2]+1[O2]+1[H2O]	1.000E-32	0.000E+00	9.800E+02	Tg(K)	[Ga-1] (1486)
2[HO2]+1[O3]->1[H2O2]+1[O2]+1[O3]	4.000E-33	0.000E+00	9.800E+02	Tg(K)	[Ga-1] (1487)
1[HO2]+1[H2O]->1[H2O2]+1[OH]	4.650E-11	0.000E+00	-1.650E+04	Tg(K)	[Ga-1] (1488)
1[H2O]+1[O]->1[H2O2]+1[e]	6.000E-13	0.000E+00	0.000E+00		[Ga-1] (1494)
1[H2O+]+1[O-]+1[He]->1[H2O2]+1[He]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1522)
1[H2O+]+1[O-]+1[N2]->1[H2O2]+1[N2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1522)
1[H2O+]+1[O-]+1[O2]->1[H2O2]+1[O2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1522)
1[H2O+]+1[O-]+1[H2]->1[H2O2]+1[H2]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1522)
1[H2O+]+1[O-]+1[O3]->1[H2O2]+1[O3]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1522)
1[H2O+]+1[O-]+1[H2O]->1[H2O2]+1[H2O]	3.118E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1522)
2[OH]->1[H2O2]	1.460E-10	-0.400E+00	0.000E+00	Tg(K)	Takeu(Rg01)
1[H2O2]+1[H]->1[HO2]+1[H2]	8.000E-11	0.000E+00	-4.000E+03	Tg(K)	[Ga-1] (1089)
1[H2O2]+1[H]->1[H2O]+1[OH]	4.000E-11	0.000E+00	-2.000E+03	Tg(K)	[Ga-1] (1090)
1[H2O2]+1[OH]->1[He]+1[H2O]	4.530E-12	0.000E+00	-2.889E+02	Tg(K)	[Ga-1] (1348)
1[H2O2]+1[HO2]->1[OH]+1[H2O]+1[O2]	1.000E-16	0.000E+00	0.000E+00		[Ga-1] (1489)
1[H2O2]+1[O]->1[HO2]+1[OH]	1.046E-20	2.920E+00	-1.394E+03	Tg(K)	[Ga-1] (1558)
1[H2O2]+1[O]->1[H2O]+1[O2]	1.450E-15	0.000E+00	0.000E+00		[Ga-1] (1559)
1[H2O2]+1[O_1D]->1[H2O]+1[O2]	5.200E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Ga-1] (1560)
1[H2O2]+1[O2]->2[HO2]	9.000E-11	0.000E+00	-2.000E+04	Tg(K)	[Ga-1] (1561)
1[H2O2]+1[N2_A]->2[OH]+1[N2]	5.000E-14	0.000E+00	0.000E+00		[Ga-1] (1562)
1[H2O2]+1[N2_ap]->2[OH]+1[N2]	3.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Ga-1] (1563)
1[H2O2]+1[Hex]->1[He]+1[OH]+1[OH]+1[e]	7.800E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Li-3] (424)
1[H2O2]+1[He2x]->2[He]+1[OH]+1[OH]+1[e]	6.000E-10	0.000E+00	0.000E+00		[Li-3] (437)
1[H2O2]+1[O_1S]->1[H2O]+1[O2]	5.200E-16	0.000E+00	0.000E+00		[Li-3] (365)
1[O2]-+1[H]->1[H2O]+1[e]	1.000E-19	0.000E+00	0.000E+00		[Ei-1] (65)
1[OH]+1[O3]->1[HO2]+1[O2]	1.700E-12	0.000E+00	-9.400E+02		[At-1] (25)
1[NO2]+1[OH]->1[HO2]+1[NO]	3.030E-11	0.000E+00	-3.400E+03		[Ei-1] (193)
1[NO3]+1[OH]->1[HO2]+1[NO2]	2.600E-11	0.000E+00	0.000E+00		[Ei-1] (194)
1[H]+1[O2]+1[He]->1[HO2]+1[He]	1.553E-27	-1.800E+00	0.000E+00		[At-1] (14)
1[H]+1[O2]+1[O2]->1[HO2]+1[O2]	1.553E-27	-1.800E+00	0.000E+00		[At-1] (14)
1[H]+1[O2]+1[N2]->1[HO2]+1[N2]	1.553E-27	-1.800E+00	0.000E+00		[At-1] (14)
1[H]+1[O2]+1[H2]->1[HO2]+1[H2]	1.553E-27	-1.800E+00	0.000E+00		[At-1] (14)
1[H]+1[O2]+1[O3]->1[HO2]+1[O3]	1.553E-27	-1.800E+00	0.000E+00		[At-1] (14)
1[H]+1[O2]+1[H2O]->1[HO2]+1[H2O]	1.553E-27	-1.800E+00	0.000E+00		[At-1] (14)
1[H]+1[O3]->1[HO2]+1[O]	7.510E-13	0.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1032)
1[H+]+1[O2-]+1[He]->1[HO2]+1[He]	3.117E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1118)
1[H+]+1[O2-]+1[O2]->1[HO2]+1[O2]	3.117E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1118)
1[H+]+1[O2-]+1[N2]->1[HO2]+1[N2]	3.117E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1118)
1[H+]+1[O2-]+1[H2]->1[HO2]+1[H2]	3.117E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1118)
1[H+]+1[O2-]+1[O3]->1[HO2]+1[O3]	3.117E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1118)
1[H+]+1[O2-]+1[H2O]->1[HO2]+1[H2O]	3.117E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1118)
1[H2]+1[O2]->1[HO2]+1[H]	2.400E-10	0.000E+00	-2.850E+04	Tg(K)	[Ga-1] (1199)
1[H2]+1[O2-]->1[HO2]+1[H-]	5.000E-13	0.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1203)
1[OH]+1[N2O]->1[HO2]+1[N2]	3.690E-13	0.000E+00	-2.740E+03	Tg(K)	[Ga-1] (1333)
1[OH+]+1[O-]+1[He]->1[HO2]+1[He]	3.117E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1367)
1[OH+]+1[O-]+1[O2]->1[HO2]+1[O2]	3.117E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1367)
1[OH+]+1[O-]+1[N2]->1[HO2]+1[N2]	3.117E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1367)
1[OH+]+1[O-]+1[H2]->1[HO2]+1[H2]	3.117E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1367)
1[OH+]+1[O-]+1[O3]->1[HO2]+1[O3]	3.117E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1367)
1[OH+]+1[O-]+1[H2O]->1[HO2]+1[H2O]	3.117E-19	-2.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1367)
1[H+]+1[O2-]->1[HO2]	3.464E-06	-0.500E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Li-3] (287)
1[H]+1[O2]->1[HO2]	1.534E-27	-1.800E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Li-3] (462)
1[O2]+1[H2O]->1[HO2]+1[OH]	7.720E-12	0.000E+00	-3.728E+04	Tg(K)	[Li-3] (550)
1[HO2]+1[O2_a]->1[OH]+1[O]+1[O2]	1.660E-11	0.000E+00	0.000E+00		[Ei-1] (156)
1[HO2]+1[N]->1[OH]+1[NO]	2.200E-11	0.000E+00	0.000E+00		[Ei-1] (169)
1[HO2]+1[O]->1[OH]+1[O2]	2.700E-11	0.000E+00	2.240E+02	Tg(K)	[At-1] (16)
1[HO2]+1[OH]->1[H2O]+1[O2]	4.800E-11	0.000E+00	2.500E+02	Tg(K)	[At-1] (23)
1[HO2]+1[H]->1[H2]+1[O2]	5.600E-12	0.000E+00	0.000E+00		[At-1] (13)
1[HO2]+1[H]->1[H2O]+1[O]	2.400E-12	0.000E+00	0.000E+00		[At-1] (13)
1[HO2]+1[H]->2[OH]	7.200E-11	0.000E+00	0.000E+00		[At-1] (13)
1[HO2]+1[O3]->2[O2]+1[OH]	9.700E-28	4.570E+00	6.930E+02	Tg(K)	[At-1] (28)
1[HO2]+1[NO]->1[NO2]+1[OH]	3.600E-12	0.000E+00	2.700E+02	Tg(K)	[At-1] (45)
1[HO2]+1[NO3]->1[NO2]+1[OH]+1[O2]	4.800E-12	0.000E+00	0.000E+00		[Ei-1] (217)
1[HO2]+1[H]->1[H2O]+1[O_1D]	3.357E-16	1.550E+00	8.085E+01	Tg(K)	[Ga-1] (1086)

1[HO2]+1[O_1D]->1[O2]+1[OH]	2.700E-11	0.000E+00	2.240E+02	Tg(K)	[Ga-1] (1453)
1[HO2]+1[O2_b]->1[O2]+1[O]+1[OH]	1.660E-11	0.000E+00	0.000E+00	Tg(K)	[Ga-1] (1455)
1[HO2]+1[H]->1[H2]+1[O2_a]	2.700E-16	1.630E+00	-2.000E+03	Tg(K)	[Li-3] (474)
1[HO2]+1[O_1S]->1[OH]+1[O2]	2.900E-11	0.000E+00	2.000E+02	Tg(K)	[Li-3] (516)
1[O_1D]+1[H2]->1[OH]+1[H]	1.100E-10	0.000E+00	0.000E+00		[At-1] (18)
1[OH]+1[NO3]->1[HO2]+1[NO2]	2.000E-11	0.000E+00	0.000E+00		[At-1] (44)
1[OH]+1[H2]->1[H2O]+1[H]	7.700E-12	0.000E+00	-2.100E+03		[At-1] (20)
Diffusion	1.000E-00	1.000E+00	1.000E+00		

* : les coefficients de réactions sont calculés par l'équipe PRHE.

Références bibliographiques

- [Ab-1] N. Abramzon, J.C. Joaquin, J. Bray, G. Brelles-Marino, « Biofilm destruction by rf high-pressure cold plasma jet », IEEE Trans. Plasma Sci. 34 1304–1309, (2006).
- [Al-1] M. Y. Alkawareek, S. P. Gorman¹, W.G. Graham, D. O'Connell, B. F. Gilmore, « Effects of Atmospheric Pressure Plasma on Cellular Components : An Insight into Bacterial Destruction Mechanisms », FEMS Immunol. Med. Microbiol., <https://doi.org/10.1111/j.1574-695X.2012.00942.x>, (2012).
- [Al-2] Q. Th. Algwari, D. O'Connell, « Electron dynamics and plasma jet formation in a helium atmospheric pressure dielectric barrier discharge jet », Appl. Phys. Lett. 99, 121501 ; <https://doi.org/10.1063/1.3628455>, (2011).
- [Al-3] N. F. Allarda, F. X. Gadéab, A. Monarib, B. Deguilhemb, «Comparative Study of Emission Spectra of He (3S) - He (2P) at 706 and 728 nm Due to the Triplet and Singlet Transitions. », Eur. Phys. Lett. 88, 53002, (2009).
- [At-1] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, J. A. Kerr, M. J. Rossi, J. Troe, « Summary of Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry », IUPAC Subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry, (2006).
- [Au-1] P. Audier, T. Orriere, N. Benard, « Electrohydrodynamic gas flow in a positive corona discharge », J. Appl. Phys. 125, 133303 ; <https://doi.org/10.1063/1.5056240>, (2019).
- [Be-1] K. Becker, A. Koutsospyros, S. M. Yin, C. Christodoulatos, N. Abramzon, J. C. Joaquin, G. Brelles-Marino, « Environmental and biological applications of microplasmas », Plasma Phys. Control. Fusion, vol. 47, no. 12B, pp. B513–B523, (2005).
- [Bo-1] J. P. Boeuf, L. L. Yang, and L. C. Pitchford, « Dynamics of a guided streamer ('plasma bullet') in a helium jet in air at atmospheric pressure », J. Phys. Appl. Phys., vol. 46, no. 1, p. 015201, (2013).
- [Bo-2] C. Sarra-Bournet, « Collection Mémoires et thèses électroniques », Université Laval,

<http://archimede.bibl.ulaval.ca/archimede/fichiers/24189/ch02.html#d0e352>,
(2007).

- [Bo-3] A. Bourdon, T. Darny, F. Pechereau, J. M. Pouvesle, P. Viegas, S. Iséni S, E Robert, « Numerical and experimental study of the dynamics of a μ s helium plasma gun discharge with various amounts of N₂ admixture », *Plasma Sources Sci. Technol.* 25 35002, (2016).
- [Br-1] P. Bruggeman, F. Iza, P. Guns, D. Lauwers, M. G. Kong, Y. A. Gonzalvo, C. Leys, D. C. Schram, « Electronic quenching of OH(A) by water in atmospheric pressure plasmas and its influence on the gas temperature determination by OH (A–X) emission », *Plasma Sources Sci. Technol.* 19 015016, (2010).
- [Br-2] P. Bruggeman, D. C. Schram, « On OH production in water containing atmospheric pressure plasmas », *Plasma Sources Sci. Technol.* 19 045025, (2010).
- [Br-3] P. Bruggeman, F. Iza, D. Lauwers, Y. A. Gonzalvo, « Mass spectrometry study of positive and negative ions in a capacitively coupled atmospheric pressure RF excited glow discharge in He–water mixtures », *J. Phys. D : Appl. Phys.* 43 012003, (2010).
- [Br-4] D. Breden, K. Miki, L. L. Raja, « self-consistent two-dimensional modeling of cold atmospheric-pressure plasma jet/bullets », *Plasma Source Sci. Technol.* 21, 034011 (13pp), (2012).
- [Br-5] B. Caillier, J. M. A. Caiut, C. Muja, J. Demoucron, R. Mauricot, J. Dexpert-Ghys, P. Guillot, « Decontamination Efficiency of a DBD Lamp Containing an UV–C Emitting Phosphor », *Photochemistry and Photobiology*, 91: 526–532, (2015).
- [Ca-1] A. Carrington, C.H. Pyne, P.J. Knowles, « Microwave electronic spectrum of the He⁺₂ ion », *J. Chem. Phys.* 102, 5979, (1995).
- [Ch-1] Z. Chang, N. Jiang, G. Zhang, and Z. Cao, « Influence of Penning effect on the plasma features in a non-equilibrium atmospheric pressure plasma jet », *journal of applied physics* 115, 103301, (2014).
- [Ch-2] Z. Chang, C. Yao, S. Chen, G. Zhang, « Electrical and optical properties of Ar/NH₃ atmospheric pressure plasma jet », *Phys. Plasmas* 23, 093503, (2016).

- [Ch-3] A. Chicheportiche, B. Lepetit, M. Benhenni, F. X. Gadea, M. Yousfi, « Comparative study of collision cross-sections and ion transport coefficients from several He⁺/He interaction potentials », *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 46 065201 (9pp), (2013).
- [Ch-4] L. Chauvet, L. Thérèse, B. Caillier, P. Guillot, « Characterization of an asymmetric DBD plasma jet source at atmospheric pressure », *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29, 2050-2057, (2014).
- [Co-1] D. O'Connell, L. J. Cox, W. B. Hyland, S. J. McMahon, S. Reuter, W. G. Graham, T. Gans, F. J. Currell, « Cold atmospheric pressure plasma jet interactions with plasmid DNA », *Appl. Phys. Lett.* 98 043701, <https://doi.org/10.1063/1.3521502>, (2011).
- [De-1] B. Deguilhem, « Calcul ab Initio d'observables pour les Condensats d'hélium métastable », Thèse de l'Université de Toulouse Paul Sabatier, (2010).
- [El-1] B. Eliasson and U. Kogelschatz, « Non-equilibrium volume plasma chemistry », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 19, pp. 1063–1077, (1991).
- [Ei-1] O. Eichwald, M. Yousfi, A. Hennad, M. D. Benabdessadok, « Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases », *J. Appl. Phys.* 82 (10), (1997).
- [Fr-1] G. Fridman, G. Friedman, A. Gutsol, A. B. Shekhter, V. N. Vasilets, A. Fridman, « Applied plasma medicine », *Plasma Process. Polym.*, vol. 5, no. 6, pp. 503–533, (2008).
- [Fr-2] G. Fridman, M. Peddinghaus, H. Ayan, A. Fridman, M. Balasubramanian, A. Gutsol, A. Brooks, G. Friedman, “Blood Coagulation and Living Tissue Sterilization by Floating-Electrode Dielectric Barrier Discharge in Air” *Plasma Chem. Plasma Process.* 26 425, (2006).
- [Fr-3] G. Fridman, A. Shereshevsky, M. Jost, A. Brooks, A. Fridman, A. Gutsol, V. Vasilets, G. Friedman, « Floating Electrode Dielectric Barrier Discharge Plasma in Air Promoting Apoptotic Behavior in Melanoma Skin Cancer Cell Lines », *Plasma Chem. Plasma Process.* 27 163, (2007).
- [Ga-1] W. V. Gaens, A. Bogaerts, « Corrigendum : Kinetic modelling for an atmospheric pressure argon plasma jet in humid air », *J. Phys. D : Appl. Phys.* 47 079502 (3pp), (2014).

- [Ha-1] T.K. Ha, P. Rupper, A. Wüest, F. Merkt, « The lowest electronic states of Ne_2^+ , Ar_2^+ and Kr_2^+ : comparison of theory and experiment », *Mol. Phys.* 101, 827, <https://doi.org/10.1080/0026897031000075624> , (2003).
- [Ha-2] N. Hattori, S. Yamada, K. Torii, S. Takeda, K. Nakamura, H. Tanaka, H. Kajiyama, M. Kanda, T. Fujii, G. Nakayama, H. Sugimoto, M. Koike, S. Nomoto, M. Fujiwara, M. Mizuno, M. Hori, Y. Kodera, « Effectiveness of plasma treatment on pancreatic cancer cells », *Int. J. Oncol.* 47, 1655–1662, (2015).
- [He-1] J. T. Herron, D. S. Green, « Chemical kinetics database and predictive schemes for nonthermal humid air plasma chemistry. Part II neutral species reactions ». *Plasma chemistry and plasma processing*, Vol. 21, No. 3, (2001).
- [He-2] J. T. Herron, « Evaluated chemical kinetics data for reactions of $\text{N}(^2\text{D})$, $\text{N}(^2\text{P})$ and $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ in the gas phase », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 28, No.5, (1999).
- [Ja-1] J. Jarrige, M. Laroussi, and E. Karakas, « Formation and dynamics of plasma bullets in a non-thermal plasma jet : influence of the high-voltage parameters on the plume characteristics », *Plasma Sources Sci. Technol.* 19, 065005, (2010).
- [Ja-2] N. Jiang, A. Ji, and Z. Cao, « Atmospheric pressure plasma jet : Effect of electrode configuration, discharge behavior, and its formation mechanism », *journal of applied physics* 106, 013308, (2009).
- [Ja-3] J. Jánský, Q. T. Algwari, D. O’Connell, A. Bourdon, « Experimental–Modeling Study of an Atmospheric-Pressure Helium Discharge Propagating in a Thin Dielectric Tube », *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*, VOL. 40, NO. 11, (2012).
- [Ju-1] J. Chauvin, L. Gibot, E. Grisetti, M. Golzio, M. P. Rols, N. Merbah, P. Vicendo, « Elucidation of in vitro cellular steps induced by antitumor treatment with plasma-activated medium », *Scientific Reports* 9:4866, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41408-6>, (2019).

- [Ka-1] E. Karakas, M. Koklu, M. Laroussi, “Correlation between helium mole fraction and plasma bullet propagation in low temperature plasma jets”, J. Phys. D : Appl. Phys. 43 155202, (2010).
- [Ka-2] N. K. Kaushik, N. Kaushik, N. N. Linh, B. Ghimire, A. Pengkit, J.Sornsakdanuphap, S. J. Lee , E. H. Choi, « Plasma and Nanomaterials: Fabrication and Biomedical Applications », 9(1), 98; <https://doi.org/10.3390/nano9010098>, (2019).
- [Ko-1] M. G. Kong, G. Kroesen, G. Morfill, T. Nosenko, T Shimizu, J. V. Dijk and J. L. Zimmermann, « Plasma médecine : an introductory review », New J. Phys. 11 115012, (2019).
- [Ko-2] M. Koppe, « Les plasmas froids réchauffent l’innovation », <https://lejournel.cnrs.fr/articles/les-plasmas-froids-rechauffent-linnovation>, (2016).
- [Ko-3] I. A. Kossyi, A. Y. Kostinsky, A. A. Matveyev, V. P. Silakov, « Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures », Plasma Sources Sci. Technol. 1 207, (1992).
- [Ku-1] M. Kuchenbecker¹, N. Bibinov, A. Kaemling, D. Wandke, P. Awakowicz, « Characterization of DBD plasma source for biomedical applications », J. Phys. D : Appl. Phys. 42 045212 (10pp), (2009).
- [La-1] M. Laroussi, D. A. Mendis, and M. Rosenberg, « Plasma interaction with microbes », New J. Phys., vol. 5, pp. 41.1–41.10, (2003).
- [La-2] M. Laroussi. « Low-Temperature Plasmas for Medicine ? », IEEE Trans. Plasma Sci. 37 714–725, (2009).
- [La-3] M. Laroussi, J. P. Richardson, and F. C. Dobbs, « Effects of nonequilibrium atmospheric pressure plasmas on the heterotrophic pathways of bacteria and on their cell morphology », Appl. Phys. Lett., vol. 81, no. 4, pp. 772–774, (2002).
- [La-4] M. Laroussi, « Plasma Medicine : A Brief Introduction », review 1(1), 47-60 ; <https://doi.org/10.3390/plasma1010005>, (2018).
- [Le-1] R.J. Leiweke, B.L. Sands, B.N. Ganguly, « Effect of gas mixture on plasma jet discharge morphology », IEEE Trans. Plasma Sci. 39 2304–2305, (2011).
- [Le-2] C. Leforestier, « Introduction à la chimie quantique », Dunod, (2005).

- [Li-1] D. X. Liu, P. Bruggeman, F. Iza, M. Z. Rong, M. G. Kong, « Global model of low-temperature atmospheric pressure He + H₂O plasmas », *Plasma Sources Sci. Technol.* 19 025018, (2010).
- [Li-2] D. X. Liu, F. Iza, X. H. Wang, M. G. Kong, M. Z. Rong, « He+O₂+H₂O plasmas as a source of reactive oxygen species », *Appl. Phys. Lett.* 98 221501, (2011).
- [Li-3] D. X. Liu, P. Bruggeman, F. Iza, M. Z. Rong, M. G. Kong, « Global model of low-temperature atmospheric-pressure He + H₂O plasmas », *Plasma Sources Sci. Technol.* 19 025018 (22pp), (2010).
- [Lu-1] X. Lu, M. Laroussi, « Dynamics of an atmospheric pressure plasma plume generated by submicrosecond voltage pulses », *J. Appl. Phys.* 100, 063302 (2006).
- [Lu-2] X. Lu, G. V. Naidis, M. Laroussi, and K. Ostrikov, “Guided ionization waves: Theory and experiments,” *Phys. Rep.*, vol. 540, no. 3, pp. 123–166, (2014).
- [Lu-3] X. Lu, G. V. Naidis, M. Laroussi, S. Reuter, D. B. Graves, K. Ostrikov, « Reactive species in non-equilibrium atmospheric-pressure plasmas: Generation, transport, and biological effects », *Physics Reports* 630, <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2016.03.003>, (2016).
- [Lu-4] X. Lu, M. Laroussi, V. Puech, « On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets », *Plasma Sources Sci. Technol.* 21 034005 (17pp), (2012).
- [Ma-1] F. Massines, G. J. Gouda, « Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier », *Phys. D : Appl. Phys.* 31 3411, <https://doi.org/10.1063/1.367051>, (1998).
- [Ma-3] F. Marchal, H. Robert, N. Merbahi, C. Fontagné-Faucher, M. Yousfi, C. E. Romain, O. Eichwald, C. Rondel and B Gabriel, « Inactivation of Gram-positive biofilms by low-temperature plasma jet at atmospheric pressure », *J. Phys. D : Appl. Phys.* 45 345202 (11pp), (2012).
- [Me-1] N. Mericam-Bourdet, M. Laroussi, A. Begum, E. Karakas, “Experimental investigations of plasma bullets,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 5, p. 055207, (2009).

- [Me-2] D. A. Mendis, M. Rosenberg, F. Azam, « A note on the possible electrostatic disruption of bacteria », IEEE Trans. Plasma Sci., vol. 28, no. 4, pp. 1304–1306, (2000).
- [Mi-1] A. Mizuno, « Industrial applications of atmospheric non-thermal plasma in environmental remediation » Plasma Phys. Control. Fusion 49 A1, (2007).
- [Mo-1] G.E. Morfill, M. G. Kong, J. L. Zimmermann, « Focus on Plasma Medicine», New J. Phys. 11 115011, (2009).
- [Mu-2] T. Murakami, K. Niemi, T. Gans, D. O’Connell, W. G Graham, « Chemical kinetics and reactive species in atmospheric pressure helium–oxygen plasmas with humid-air impurities », Plasma Sources Sci. Technol. 22 015003 (29pp), (2013).
- [Na-1] G. V. Naidis, « Modelling of streamer propagation in atmospheric-pressure helium plasma jets », J. Phys. D : Appl. Phys. 43 402001, (2010).
- [Na-2] G V Naidis, « Modelling of plasma bullet propagation along a helium jet in ambient air », J. Phys. D : Appl. Phys. 44 215203, (2011).
- [Ni-1] W. Ning, D. Dai, Y. Zhang, Y. Han, L. Li, « Effects of trace of nitrogen on the helium atmospheric pressure plasma jet interacting with a dielectric substrate », J. Phys. D : Appl. Phys. 51 125204, (2018).
- [Pa-1] P. K. Papadopoulos, P. Vafeas, P. Svarnas, K. Gazeli, P. M. Hatzikonstantinou, A. Gkelios, F. Clément, « Interpretation of the gas flow field modification induced by guided streamer (‘plasma bullet’) propagation », J. Phys. D: Appl. Phys. 47 425203 (16pp), (2014).
- [Pi-1] G. pietryk, « Panorama de la physique », Belin, Collection : « Pour la science », (2012).
- [Ra- 1] Jean-Luc Raimbault, « Introduction à la Physique des Plasmas », Laboratoire de Physique des Plasmas, jean-luc.raimbault@lpp.polytechnique.fr .
- [Sa-1] B. L. Sands, B. N. Ganguly, K. Tachibana, « A streamer-like atmospheric pressure plasma jet », Appl. Phys. Lett. 92, 151503, (2008).
- [Sc-1] E. Scifoni, F. A. Gianturco, S. Y. Grebenshchikov, R. Schinke, « Energies and spatial features for the rotationless bound states of $^4\text{He}_3^+$ ($^2\Sigma_g^+$): A cationic core

- from helium cluster ionization » J. Chem. Phys. 125, 164304, <https://doi.org/10.1063/1.2358986>, (2006).
- [Sh-1] J. Shi, F. Zhong, J. Zhang, D. W. Liu, M. G. Kong, « A hypersonic plasma bullet train traveling in an atmospheric dielectric-barrier discharge jet », Phys. Plasmas 15, 013504, <https://doi.org/10.1063/1.2828551>, (2008).
- [Sh-2] C. A. Shi, K. Adamiak, G. S. P. Castle, « Numerical study of the characteristics of a dielectric barrier discharge plasma actuator », J. Phys. D : Appl. Phys. 51 095201, (2018).
- [So- 1] J. S. Sousa, G. Bauville, B. Lacour, V. Puech, M. Touzeau, J. L. Ravanat, « DNA oxidation by singlet delta oxygen produced by atmospheric pressure microdischarges », Appl. Phys. Lett. 97 141502, <https://doi.org/10.1063/1.3499362>, (2010).
- [Ta-1] J. Tang, M. Tang, D. Zhou, P. Kang, X. Zhu, C. Zhang, « Hysteresis characteristics of the initiating and extinguishing boundaries in a nanosecond pulsed DBD », Plasma Sci. Technol. 21 044001 (6pp), <https://doi.org/10.1088/2058-6272/aafbdb>, (2019).
- [Ti-1] I. Titushkin, M. Cho, « Regulation of Cell Cytoskeleton and Membrane Mechanics by Electric Field : Role of Linker Proteins », Biophys. J. 96 717, <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2008.09.035>, (2009).
- [Tu-1] W.C. Tung, M. Pavanello, L. Adamowicz, « Very accurate potential energy curve of the He_2^+ ion », <https://doi.org/10.1063/1.3692800>, J. Chem. Phys. 136, 104309 (2012).
- [Va- 1] M. Valko, M.ario Izakovic, M. Mazur, C.hristopher J. Rhodes, J. Telser, « Role of oxygen radicals in DNA damage and cancer incidence », *Molecular and Cellular Biochemistry* 266: 37–56, (2004).
- [VI-1] M. Vleugels, G. Shama, X. T. Deng, E. Greenacre, T. Brocklehurst, M. G. Kong, Atmospheric Plasma Inactivation of Biofilm-Forming Bacteria for Food Safety Control », IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, VOL. 33, NO. 2, (2005).
- [Wa-1] G. Wattieaux, M. Yousfi, N. Merbahi, « Optical emission spectroscopy for biocide active species quantification of microwave argon plasma jet at

- atmospheric pressure », *Spectrochimica Acta part B : Atomic Spectroscopy*, 89 66-76, (2013)
- [We-1] C. Wei, T. Gong, E. H. N. Pow, M. G. Botelho, « Adhesive and oxidative response of stem cell and pre-osteoblasts on titanium and zirconia surfaces in vitro », <https://doi.org/10.1111/jicd.12407>, (2019).
- [Wu-1] S. Wu, Q. Huang, Z. Wang, X. Lu, « The effect of nitrogen diffusion from surrounding air on plasma bullet behavior », *IEEE Trans. Plasma Sci.* 39 2286–2287, (2011).
- [Wu-2] S. Wu, H. Xu, X. Lu, Y. Pan, « Effect of pulse rising time of pulse DC voltage on atmospheric pressure non-equilibrium plasma », *Plasma Process. Polym.* 10 136–140, (2013).
- [Xi-1] Q. Xiong, X. Lu, Y. Xian, J. Liu, C. Zou, Z. Xiong, W. Gong, K. Chen, X. Pei, F. Zou, J. Hu, Z. Jiang, Y. Pan, “Experimental investigations on the propagation of the plasma jet in the open air”, *J. Appl. Phys.* 107, 073302, (2010).
- [Yo-1] M. Yousfi, O. Eichwald, N. Merbahi, N. Jomaa, « Analysis of ionization wave dynamics in low-temperature plasma jets from fluid modeling supported by experimental investigations», *Plasma Sources Sci. Technol.* 21 045003, (2012).
- [Yo-2] M. Yousfi, N. Merbahi, A. Pathak, O. Eichwald., « Low-temperature plasmas at atmospheric pressure : toward new pharmaceutical treatments in medicine », *Fundam Clin Pharmacol.* <https://doi.org/10.1111/fcp.12018>, (2013).
- [Yo-3] M. Yousfi, A. Hennad, O. Eichwald, N. Merbahi, F. Fawaz, « Chemical kinetics modelling with experimental validations for the evolution of reactive oxygen and nitrogen species generated by low temperature helium plasma jets in ambient air », en cours de soumission au *J. Phys. D*.
- [Yo-4] M. Yousfi, M. D. Benabdessadok, « Boltzmann equation analysis of electron-molecule collision crosssections in water vapor and ammonia », *J. Appl. Phys.* 80 (12), (1996)
- [Ze-1] A. Zerrouki, H. Motomura, Y. Ikeda, M. Jinno, M. Yousfi, « Optical emission spectroscopy characterizations of micro-air plasma used for simulation of cell membrane », *Plasma Phys. Control. Fusion* 58 075006, (2016).

Abstract

The cold plasma jets can be generated in helium-air mixtures by circulating helium in a tube that opens to the ambient air and by feeding pulsed high voltage on annular electrodes glued around the tube. Experimental studies have shown that these plasma jets are in fact composed of a succession of ionization waves guided by the helium channel. These ionization waves generate charged or unloaded active species that can be applied to animal or plant cells or serve to activate a liquid medium. The applications are multiple and concern, for example, scarring, cancer treatment, decontamination, cellular activation or help with germination and plant growth.

The aim of this thesis is to build, using the COMSOL commercial software, a 2D model of the gas mixture flow coupled to ionization wave dynamics to better understand the formation of the discharge and the physicochemical characteristics of the jet that flows from it. The simulation of these devices is however very complex because of (i) the dependence of the chemical kinetics and the transport phenomena of the charged species as a function of the composition of the helium-air mixture, (ii) the mutual influence of the flow on the discharges and discharges on the flow and (iii) the dynamics of the ionization waves which requires steps of evolution time of the order of the picosecond and a spatial mesh of a few micrometres.

On the basis of a 0D model of chemical kinetics in helium-air mixtures including more than 1000 reactions and a little less than 100 species, a chemical analysis and reduction work was done to extract an optimum game representative of the chemical kinetics. This model takes into account both the initial concentration variations of the species in the mixtures and the modifications of the energy distribution functions of the electrons. In a second step, a 2D model was developed to simulate the formation and propagation of ionization waves in helium-air jets using COMSOL. The ionization waves being very dynamic and lasting only a few hundred nanoseconds, we considered that the flow remained static on this time scale. The evolution of the charged species is followed using the fluid model order 1 and the necessary basic data are calculated as a function of the reduced electric field E/N and the helium-air concentration by solving the Boltzmann equation. The simulations followed the formation and the propagation of a discharge in plasma jet devices consisting of a dielectric tube and two annular electrodes. The results clearly show the formation of an initial ionization wave concentrated around the axis of the tube, which then splits to form an annular discharge that propagates along the dielectric tube to its exit. A parametric study was carried out on the wave propagation at the outlet of the tube as a function of the flow velocity of the gas in the tube.

Keywords

Cold plasma jets in helium, reaction and transport (mobility and diffusion coefficient) coefficients, 2D simulation of cold plasma jet, plasma dynamics, helium flow in air, electrons energy distribution functions, the annular structure.

Résumé

Les jets de plasma froid peuvent être générés dans des mélanges hélium-air en faisant circuler de l'hélium dans un tube qui s'ouvre à l'air ambiant et en alimentant sous haute tension pulsée des électrodes annulaires collées autour du tube. Les études expérimentales ont montré que ces jets de plasma sont en fait composés d'une succession d'ondes d'ionisation guidées par le canal d'hélium. Ces ondes d'ionisation génèrent des espèces actives chargées ou non qui peuvent être appliquées sur des cellules animales ou végétales ou servir à activer un milieu liquide. Les applications sont multiples et concernent par exemple la cicatrisation, le traitement du cancer, la décontamination, l'activation cellulaire ou l'aide à la germination et à la croissance des plantes.

L'objectif de cette thèse est de construire, à l'aide du logiciel commercial COMSOL, un modèle 2D de l'écoulement du mélange gazeux couplé à la dynamique des ondes d'ionisation pour mieux comprendre la formation de la décharge et les caractéristiques physico-chimiques du jet qui en découle. La simulation de ces dispositifs est cependant très complexe à cause (i) de la dépendance de la cinétique chimique et des phénomènes de transport des espèces chargées en fonction de la composition du mélange hélium-air, (ii) de l'influence mutuelle de l'écoulement sur les décharges et des décharges sur l'écoulement et (iii) de la dynamique des ondes d'ionisation qui nécessite des pas de temps d'évolution de l'ordre de la picoseconde et un maillage spatial de quelques micromètres.

Sur la base d'un modèle 0D de cinétique chimique dans les mélanges hélium-air incluant plus de 1000 réactions et un peu moins de 100 espèces, un travail d'analyse et de réduction chimique a été réalisé pour extraire un jeu optimum représentatif de la cinétique chimique. Ce modèle prend en compte à la fois les variations de concentration initiale des espèces dans les mélanges et les modifications des fonctions de distribution en énergie des électrons qui en découle. Dans un second temps, un modèle 2D a été élaboré pour simuler sous COMSOL la formation et la propagation des ondes d'ionisation dans les jets hélium-air. Les ondes d'ionisation étant très dynamiques et ne durant que quelques centaines de nanosecondes, nous avons considéré que l'écoulement resté statique sur cette échelle de temps. L'évolution des espèces chargées est suivie à l'aide du modèle fluide d'ordre 1 et les données de base nécessaires sont calculées en fonction du champ électrique réduit E/N et de la concentration hélium-air en résolvant l'équation de Boltzmann. Les simulations ont permis de suivre la formation et la propagation d'une décharge dans des dispositifs à jet de plasma composé d'un tube diélectrique et de deux électrodes annulaires. Les résultats montrent clairement la formation d'une onde d'ionisation initiale concentrée autour de l'axe du tube, qui se scinde ensuite pour former une décharge annulaire qui se propage le long du tube diélectrique jusqu'à sa sortie. Une étude paramétrique a été réalisée sur la propagation des ondes en sortie du tube en fonction de la vitesse d'écoulement du gaz dans le tube.

Mots clés

Jets de plasma froids dans l'hélium, les coefficients de réaction et de transport (mobilité et coefficient de diffusion), simulation 2D de jet de plasma froid, la dynamique du plasma, l'écoulement de l'hélium dans l'air, les fonctions de distribution de l'énergie des électrons, la structure annulaire.